{BnF

gallica
BIBLIOTHÈQUE NUMÉRIQUE

Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1960.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF.Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :
*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.
*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer ici pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.
*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

GAUTHIER-VILLARS,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

158050-60

Imprimé en France

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT CINQUANTE ET UNIÈME.

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-AOÛT **1960**.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1960

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 JUILLET 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

M. le **Chancelier de l'Institut** signale que pendant la durée indéterminée des travaux actuellement entrepris dans la salle des séances solennelles des Académies, sous la Coupole, ces séances se tiendront au Louvre.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue le 21 juin 1960, de M. **Constantin Davydoff**, Correspondant pour la Section de Zoologie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **Pierre-Paul Grassé**.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Maurice Roy** signale la présence de M. **William Prager**, Professeur à la Brown University, Providence, États-Unis. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Le Secrétaire pour l'étranger de l' « **Indian science Congress Association** » invite l'Académie à se faire représenter à la 48e session de ce Congrès qui se tiendra à Roorkee, du 3 au 9 janvier 1961.

L'Académie est informée des **Journées d'étude 1960 des moyens automatiques de gestion**, qui auront lieu à Paris, du 19 au 22 octobre 1960.

M. **Paul Pascal** fait hommage à l'Académie du premier fascicule du tome XV de son *Nouveau traité de chimie minérale*, publié avec la collaboration d'un groupe d'ingénieurs du Commissariat à l'Énergie atomique et, plus particulièrement, de MM. Roger Caillat et Jean Elston et de Mme M. Oxley.

Les L-734 pages du volume sont consacrées à l'étude de l'uranium, de ses sources naturelles, de l'élaboration du métal ainsi que de ses alliages, des propriétés physiques et chimiques du métal.

Deux autres fascicules encore plus développés seront consacrés à l'étude des combinaisons de l'uranium et des éléments transuraniens.

M. **Georges Mouriquand** adresse en hommage à l'Académie la 4e édition. de son Ouvrage, publié avec M. Didier Dechavanne, intitulé : *Vademecum de thérapeutique infantile. Formulaire. Thérapeutique. Examens de laboratoire. Alimentation. Régimes. Croissance. Diagnostic et médications thérapeutiques.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *A propos des admirables écrits de William Harvey sur la circulation du sang. Les erreurs commises à leur sujet*, par Louis Chauvois.

2° Joint Committee on atomic energy Congress of the United States. *Selected materials on radiation protection criteria and standards : Their basis and use. — Technical aspects of detection and inspection controls of a nuclear weapons test ban. Summary-analysis of hearings april* 19, 20, 21 *and* 22, 1960.

3° *Szata roślinna Polski* (*Végétation de Pologne*), pod redakcja Wladyslawa Szafera. Tom 1, 2.

4° Jadwiga Dyakowska. *Podrecznik palynologii. Metody i problemy* (*Manuel de palynologie*).

5° Académie des sciences de l'Esthonie. Institut de Médecine expérimentale et clinique. V. A. Kioung. *Slancevyï pnevmokonioz* (*Pnevmokonioz, vyzyvaemyï pyl'iou koukersitnykh gorioutchikh slancev*) (*Pneumoconiose due au schiste. Pneumoconiose causée par la poussière du schiste combustible*).

6° Id. Institut de Physique et d'Astronomie. *Uurimusi atmosfääri-füüsikast* (*Recherches de physique atmosphérique*), I (en langue russe).

7° Id. Id. *Troudy sovechtchanija po serebristym oblakam. Tartu,* 12-14 *dekabrja* 1958 *g. I.* (*Travaux de la conférence sur les nuages argentés*).

8° Iou. V. Ivanov. *Effektivnoe sjiganie nadsloïnykh gorioutchikh gazov v topkakh* (*La combustion effective des gaz inflammables supérieurs dans les chaufferies*).

Il signale également un Ouvrage multicopié :

Rene Ballivian Calderon *Principios de economia minera.*

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

Notice nécrologique sur Marcel Dehalu, *Correspondant de l'Académie*, par M. **Albert Pérard** (*).

Le Professeur **Marcel Dehalu** est né à Montegnée (Belgique), le 1er septembre 1873.

Il a fait ses études moyennes gréco-latines, et a pris son Doctorat en sciences physiques et mathématiques à l'Université de Liège.

Son activité scientifique a embrassé les domaines de l'Astronomie, de la Géophysique, de la Géodésie et de la Topographie.

En 1905, il participait à la Mission Astronomique française, qui, sous la direction de Bigourdan, Membre de notre Académie, observa à Sfax l'éclipse totale de Soleil. L'année suivante, il était attaché à la Mission Ch. Lemaire, qui devait délimiter la frontière de l'Ouganda-Congo. En 1908 et 1909, le Gouvernement de l'État indépendant du Congo le chargea de mesurer en Afrique un arc équatorial du méridien du 30e degré à l'Est de Greenwich, en collaboration avec les délégués du Gouvernement britannique.

Il prit une part très active à la mesure d'une base de 16 km effectuée par la méthode des fils en acier invar, toute récente à cette époque, et dont les résultats obtenus confirmèrent la valeur, malgré des conditions climatériques défavorables.

Chargé de toutes les observations astronomiques, il détermina les latitudes de tous les sommets de la triangulation de premier ordre, et mit en évidence des déviations importantes de la verticale qui, dans la région située entre la pointe nord des monts Rououenzori et le lac Albert, atteignent des valeurs de $+20''$ à $-20''$ sur une distance de 50 km.

Il procéda à de nombreuses déterminations magnétiques en tous les sommets de la triangulation, en de nombreuses stations intermédiaires, enfin le long de son itinéraire de retour du centre Africain à l'océan Indien.

Par ses mesures de magnétisme terrestre en Belgique, il établit l'existence de plusieurs anomalies locales aux environs de Liège. Dans sa carte magnétique de la Belgique, il mit en évidence les grandes lignes des déviations magnétiques qui sillonnent le territoire belge, telles les lignes de crêtes et de vallées magnétiques, et démontra la présence d'un pôle d'attraction magnétique aux environs de Spa et d'un pôle de répulsion magnétique aux environs de Hasselt. L'effet de ces deux points affecte la région de Liège.

Il étudia le magnétisme des terrils brûlés des Charbonnages de la région liégeoise, qu'il rapprocha du magnétisme de certaines argiles cuites très anciennes. C'est à lui qu'on doit la création de la station magnétique d'Élisabethville, au Congo belge, et celle de Manhay (Ardennes belges),

qui purent collaborer à l'Année internationale polaire, et qui, aujourd'hui, sont classées comme stations de premier ordre dans le réseau magnétique international.

Prenant sur lui l'exécution de la carte générale des concessions minières du nouveau bassin de la Campine, il fixa la position précise des puits et des limites de concessions, travail préliminaire important pour une exploitation minière rationnelle.

Il a encore créé, à l'Université de Liège, un Laboratoire de recherches en Astrophysique, qui, depuis, a acquis une excellente notoriété.

C'est lui qui entreprit, en Belgique, les premières expériences sur la photogrammétrie, à laquelle il apporta maints perfectionnements, prédisant le succès de la stéréophotogrammétrie, aujourd'hui exclusivement pratiquée.

En 1923, il succédait à son ancien Maître Le Paige dans sa chaire et dans son poste d'Administrateur-Inspecteur.

De façon générale, le Professeur Dehalu a participé activement au mouvement scientifique moderne et dans l'étude des théories einsteiniennes, il montra qu'elles ne rompaient pas aussi profondément qu'on le pensait avec les idées classiques.

Toutes ces études scientifiques et des importantes missions ont valu à M. Dehalu les plus flatteuses distinctions, parmi lesquelles je citerai seulement le titre de Membre de l'Académie Royale de Belgique, dont il présida en 1941 la Classe des sciences en qualité de Directeur, celui de Secrétaire général de la Société Royale des Sciences de Liège, celui de Président en 1931 et 1946, de l'Institut Royal Colonial, celui de Membre du Conseil scientifique de l'Observatoire Royal et aussi celui de Secrétaire du Comité international des Poids et Mesures.

Depuis 1943, il était Grand Officier de l'Ordre de Léopold Ier de Belgique.

C'était un sincère et grand ami de la France, qui lui avait décerné la croix de Commandeur de la Légion d'honneur.

Savant d'une haute et souriante bienveillance, il conquérait aussitôt la sympathie et l'amitié de tous ceux qui l'approchaient.

En 1951, son état de santé avait subi une crise qui aurait pu l'emporter. Sa solide constitution l'avait surmontée; et il a pu continuer à mener une existence presque entièrement normale, ses facultés n'ayant subi aucune atteinte, il n'a pas cessé de suivre les questions scientifiques et d'y intervenir. C'est ainsi que, récemment, il a fait encore paraître des discussions sur des résultats de quelques déterminations de nivellement barométrique au Congo belge, sur un système électromagnétique de dimension MLT, sur des probabilités et erreurs et sur la formule de R. A. Fischer relative au coefficient de régression multiple.

Cependant, dans ces derniers mois, une aggravation de son état s'était produite, et il s'est éteint à Liège le 15 juin 1960, après une courte maladie.

Il était Correspondant de notre Académie depuis le mois de mai 1951.

(*) Séance du 27 juin 1960.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

TOPOLOGIE. — *Simplification d'une démonstration donnée dans une Note précédente* [1]. Note [*] de M. **Maurice Fréchet**.

Le résultat exprimé dans le théorème II de notre précédente Note [1] nous paraît assez important pour mériter la publication, ci-après, d'une simplification de sa preuve.

Introduction. — Bien que le théorème I de notre précédente Note [1] soit intéressant en lui-même, nous pouvons, dans une preuve différente, nous en passer, de même que de l'introduction de la notion de « milieu » de deux éléments. Nous obtenons ainsi une preuve plus directe, plus simple et plus intuitive.

Nouvelle démonstration. — 1° Pour deux éléments quelconques α, β d'un espace de Banach $\mathcal{B}$, on a

$$2\,\|\alpha\| = \|2\alpha\| = \|(\alpha+\beta)+(\alpha+(-1)\beta)\| \leqq \|\alpha+\beta\| + \|\alpha+(-1)\beta\|.$$

Ou [si l'on appelle θ l'élément neutre et

$$r(\alpha,\beta) = \|\alpha+(-1)\beta\|;$$

la « distance » de α et β],

$$2r(\alpha,\theta) \leqq r(\alpha,(-1)\beta) + r(\alpha,\beta)$$

2° Dès lors, si l'espace Γ des courbes continues et orientées est un espace de Banach, on aura pour tout couple de courbes ξ, η de Γ :

$$2\rho(\xi,\theta) \leqq \rho(\xi,\eta) + \rho(\xi,(-1)\eta)$$

inégalité qui ne fait pas intervenir la définition de la somme de deux éléments de Γ.

Adoptons pour la distance et le produit par scalaire, les définitions admises dans notre Note précédente.

D'après cette Note, si l'on prend pour η et ξ, le vecteur et l'angle orienté qui y constituent le contre-exemple, on a alors les formules (6), (7) de cette Note

$$(6) \qquad \rho(\xi,\eta) = 8;$$

$$(7) \qquad \rho(\xi,(-1)\eta) = 10 \quad \text{et} \quad \rho(\xi,\theta) \geqq \theta C = \sqrt{89}.$$

On devrait donc avoir

$$2\sqrt{89} \leqq 8+10 \qquad \text{ou} \qquad \sqrt{89} \leqq 9,$$

ce qui est faux et démontre le théorème.

[*] Séance du 27 juin 1960.

[1] *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2787.

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Sur l'oxydation et la carburation de couches minces de beryllium.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Trillat**, Mme **Léa Tertian** et Mlle **Monique Bonnet-Gros**.

La diffraction électronique permet de suivre dans ses détails, l'oxydation, sous pression très basse, de films minces de beryllium préparés par évaporation thermique. Il en est de même pour la carburation du beryllium obtenue par diffusion réciproque du carbone et du beryllium.

Dans une Note antérieure (1), les auteurs ont montré qu'il était possible de suivre par diffraction et microscopie électroniques les différentes phases de la carburation du fer et de l'aluminium en réalisant dans l'appareil même les conditions nécessaires à une diffusion réciproque entre une pellicule mince de carbone (100 à 200 Å d'épaisseur) et une couche de quelques centaines d'angströms du métal déposée sur la membrane de carbone par évaporation thermique dans le vide.

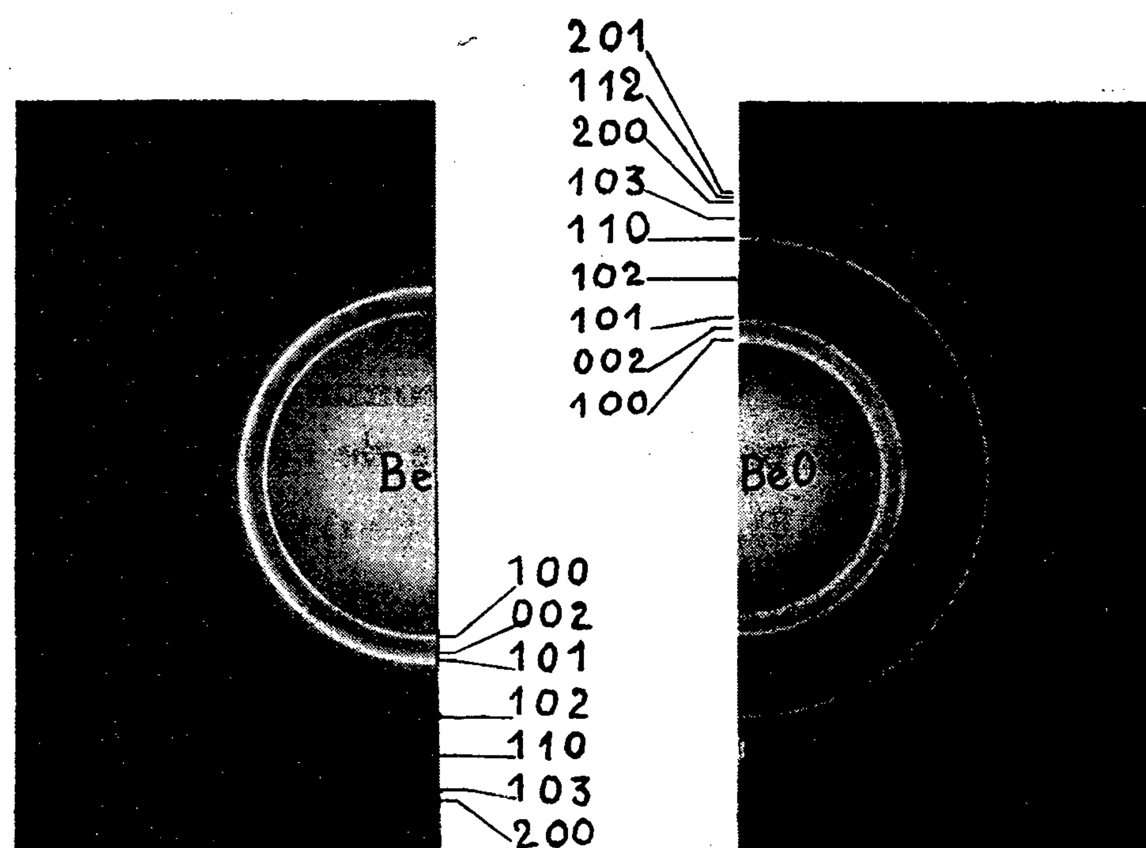


Fig. 1.

Des expériences analogues ont été reprises avec le beryllium. D'une façon générale, la formation du carbure Be_2C peut être aisément observée, mais elle est toujours accompagnée de la formation d'une certaine quantité d'oxyde BeO. Dans ces conditions, il nous paraît d'abord nécessaire de préciser les conditions dans lesquelles l'oxyde BeO apparaît lorsqu'on chauffe des couches minces de beryllium dans un vide plus ou moins poussé ou encore lorsqu'on les soumet à un bombardement ionique dans le corps même du diffractographe. Nous étudierons ensuite le cas de la carburation.

1. Oxydation des couches minces polycristallines de beryllium. — *a. Par chauffage sous différentes pressions d'air.* — On prépare sans difficulté des couches minces polycristallines de beryllium par évaporation thermique du métal placé dans un petit creuset de tantale ou dans une spirale de tungstène, sous un vide de 10^{-4} à 10^{-5} mm Hg régnant à l'intérieur d'une cloche ou du diffractographe électronique lui-même.

Pour l'étude de l'oxydation, on utilise, soit des couches de beryllium condensées sur un support mince de parlodion, soit mieux des couches condensées sur sel gemme, et déposées ensuite sur une grille après dissolution du sel. Le diagramme initial (*fig.* 1 *a*) est celui du beryllium polycristallin, de maille hexagonale ($a = 2,27$ Å et $c = 3,59$ Å).

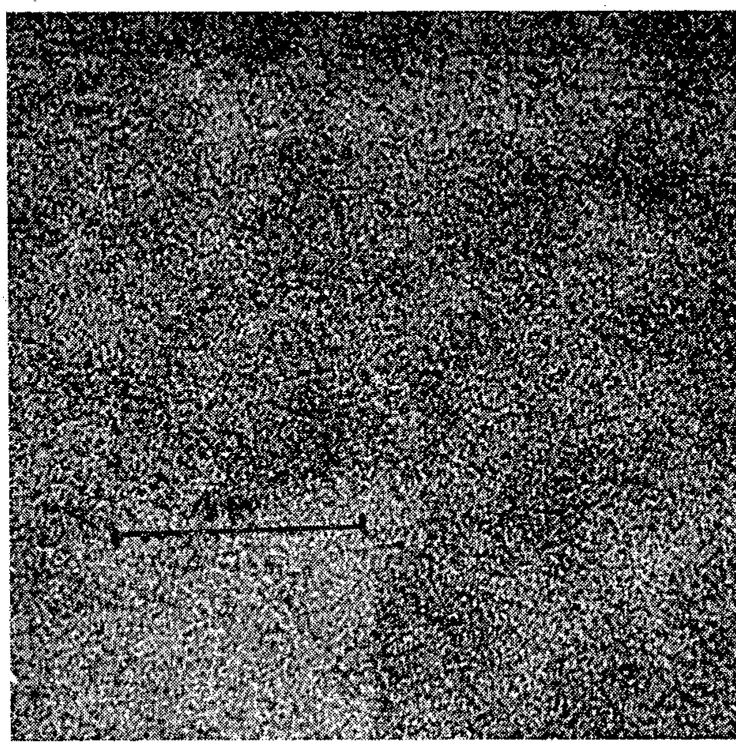


Fig. 2.

En chauffant ces préparations dans le diffractographe sous des pressions d'air résiduel comprises entre 10^{-3} et 10^{-5} mm Hg, on constate qu'elles s'oxydent très progressivement dès que la température s'élève vers 200° C; BeO n'étant bien cristallisé que vers 550-600°, il faut atteindre 850-900° pour que, les anneaux du beryllium ayant complètement disparu, on n'observe plus que le diagramme de BeO polycristallin hexagonal ($a = 2,70$ Å et $c = 4,38$ Å) (*fig.* 1 *b*).

Cette oxydation progressive peut être suivie dans tous ses détails par la méthode d'enregistrement continu. Nous avons obtenu des résultats satisfaisants qui seront publiés ultérieurement en réduisant la vitesse de déroulement du film à 4 mm/mn devant une fente de 0,5 mm avec une élévation moyenne de température de 20°/mn.

En chauffant les mêmes préparations sous la pression atmosphérique et dans les mêmes conditions de montée et de séjour en température, on constate par diffraction électronique qu'elles sont totalement oxydées dès 600° C (au lieu de 850-900° pour les films chauffés dans le vide, où la réaction est plus lente).

L'observation simultanée par microscopie électronique et microdiffraction n'apporte guère de renseignements supplémentaires : l'image de la préparation initiale présente un contraste très faible qui ne permet de distinguer qu'une très fine granulation. Par contre, lorsqu'après chauffage à 900° C, la préparation est complètement oxydée, le contraste s'améliore et l'on peut constater que le film d'oxyde est constitué de fines particules réparties de façon homogène et dont les dimensions ne dépassent pas quelques dizaines d'angströms (*fig.* 2).

b. Oxydation par bombardement ionique. — On peut également réaliser l'oxydation complète des couches minces de beryllium par bombardement ionique en utilisant un canon à ions alimenté à l'air ou à l'argon. Le canon fonctionnant sous une tension de 12 kV pour un débit total de 200 μA et le vide résiduel dans le diffractographe étant de 10^{-4} mm, on observe

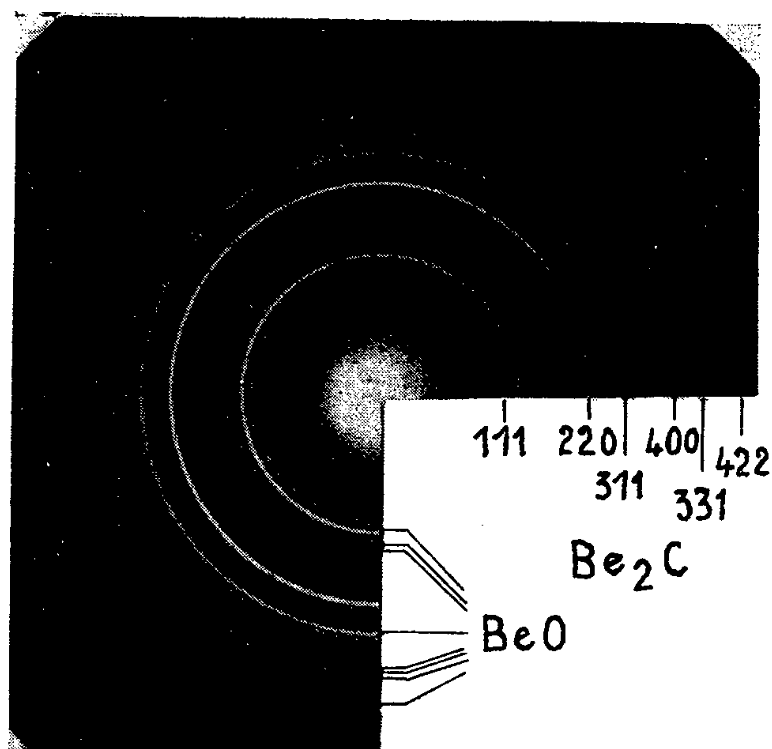


Fig. 3.

l'apparition rapide (quelques minutes) de BeO au détriment du métal. La nature des ions utilisés ne semble pas, dans ce cas, jouer un rôle essentiel; il est probable que le faisceau d'ions produit, en même temps que le décapage habituel, une activation superficielle de la préparation qui s'oxyde ainsi complètement dans l'air résiduel d'une façon beaucoup plus rapide et à une température très inférieure à celle observée par simple chauffage.

2. Carburation des couches minces de beryllium. — Comme dans notre étude antérieure sur le fer et l'aluminium, nous avons chauffé dans le vide du diffractographe ou du microscope électronique un film composite carbone-beryllium. Le processus d'oxydation décrit plus haut commence à se manifester dès 200°, puis l'oxyde cristallise de mieux en mieux et vers 550°, ses anneaux s'identifiant nettement à côté de ceux du beryllium non oxydé; c'est alors que, *brusquement*, on observe la disparition des anneaux de beryllium et l'apparition presque simultanée d'un nouveau

diagramme comportant en particulier deux anneaux très intenses situés à 2,52 et 1,53 Å. L'interprétation de ce nouveau diagramme (*fig.* 3) montre qu'on est en présence d'un mélange d'oxyde BeO bien cristallisé et de carbure de beryllium Be_2C de maille cubique du type CaF_2 avec $a = 4{,}33$ Å.

La méthode d'enregistrement continu permet de suivre toutes ces transformations.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de V. D. Scott [2] qui a observé l'oxydation et la carburation simultanées du beryllium par action de l'oxyde de carbone ou du gaz carbonique à 700° C.

La microscopie électronique ne met pas en évidence une structure caractéristique liée au phénomène de carburation. A 600°, lorsque l'oxyde et le carbure sont présents sur le diagramme, l'aspect de la préparation est très sensiblement le même que celui des préparations oxydées (*fig.* 2).

Nous signalerons pour terminer qu'en poursuivant le chauffage dans le vide du microscope électronique, nous avons observé vers 900° la disparition des anneaux du carbure : seul l'oxyde BeO subsiste sans qu'on puisse déceler la présence de graphite cristallisé comme dans le cas de la cémentite. Il est possible qu'à cette température et sous cet état très divisé, le carbure de beryllium se dissocie en s'oxydant et que le carbone résiduel reste à l'état amorphe.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) J. J. Trillat, L. Tertian et M. Bonnet-Gros, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1299.

(2) V. D. Scott, *Nature*, 1960, p. 466.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'oxyde du linalol. Nouvelle synthèse des méthyl-6 citrals.* Note (*) de M. **Max Mousseron**, Mme **Magdeleine Mousseron-Canet** et Mlle **Christine Levallois**.

L'époxyde du linalol déjà décrit dans la littérature (1) a été envisagé comme matière première pour une nouvelle synthèse de l'irone. La résistance de ce composé vis-à-vis de $Al\,LiH_4$, des magnésiens et des agents de déshydratation ainsi que ses caractéristiques physiques nous ont conduits à envisager pour ce composé une structure tétrahydropyrannique.

Par contre l'époxydation se fait très normalement sur l'acétate de linalyle ou le dérivé pyrannylé du linalol. Ces époxydes s'ouvrent par les magnésiens et permettent par action de PBr_3 et du nitro-2 propane d'obtenir avec d'excellents rendements les méthyl-6 citrals stéréoisomères.

Par action de l'acide perphtalique en solution éthérée, le linalol fixe très rapidement un atome d'oxygène. L'oxyde obtenu présente un point d'ébullition assez bas, $É_{20}$ 85°; $C_{10}H_{18}O_2$, calculé %, C 70,54; H 10,66; O 18,8; trouvé %, C 70,52; H 10,83; O 18,69. Le spectre infrarouge montre une bande OH à 2,78 μ, la double bande vinylique apparaît à 920 et 995 cm^{-1} ainsi qu'un crochet très net à 3 070 cm^{-1}. La bande unique de l'isobutylène du linalol à 7,25 μ se trouve transformée en doublet caractéristique du gemdiméthyl à 7,24 et 7,32 μ. Toutes ces valeurs s'accordent avec une structure époxydique du linalol, mais dans la région de 1 200 à 1 000 cm^{-1} particulièrement, toute une série de bandes d'assez forte intensité apparaissent qui différencient très nettement le linalol de son composé d'oxydation; généralement les structures époxydiques vraies ne se manifestent dans l'infrarouge que par des modifications faibles comparées à celles du produit initial. L'oxyde du linalol soumis à l'action du bromure de méthylmagnésium dans le T. H. F., le méthyl-lithium en solution éthérée ou benzénique, est récupéré inchangé. $Al\,LiH_4$ en solution éthérée ou dans le T. H. F., utilisé en fort excès et d'une façon prolongée laisse également le produit inchangé. Par ailleurs, il est pratiquement impossible de déshydrater le produit même sur SO_4KH. Dans ces conditions, il était nécessaire de revenir sur la structure réelle du produit d'oxydation du linalol. Nous pensons qu'une nature hydroxytétrahydropyrannique, formée peut-être par un mécanisme concerté dans l'oxydation du linalol, rend compte des faits expérimentaux. Notons que l'oxydation chromique de ce composé donne finalement naissance à une γ-lactone, spectre infrarouge, bande C=O à 5,60 μ; bande vinyle 920-995 cm^{-1}.

Si notre hypothèse était valable il devenait possible d'obtenir l'époxyde en bloquant par avance l'hydroxyle; cela a été réalisé en effectuant l'époxydation de l'acétate de linalyle ou du dérivé pyrannylé du linalol. Ce dernier

composé est obtenu en abandonnant le linalol dans le dihydropyranne en présence de traces d'acide chlorhydrique ([2]), $É_{0,3}$ 110°; il absorbe la quantité théorique d'oxygène pour l'époxydation d'une double liaison mis au contact de l'acide perphtalique en solution éthérée, $É_{0,5}$ 120°; $C_{15}H_{26}O_3$, calculé %, C 70,83; H 10,30; trouvé %, C 70,56; H 10,24. Traité par $AlLiH_4$ dans le T. H. F. l'époxyde s'ouvre pour donner l'alcool tertiaire attendu; $C_{15}H_{28}O_3$, calculé %, C 70,27; H 11,01; trouvé %, C 69,83; H 11,00. La libération de l'hydroxy-linalol de son dérivé pyrannylé s'effectue par distillation sous vide en présence d'une trace de PO_4H_3 ([2]). L'hydroxy-linalol est cristallisé F 52° (cyclohexane); $C_{10}H_{20}O_2$, calculé %, C 69,72; H 11,7; trouvé %, C 69,76; H 11,88.

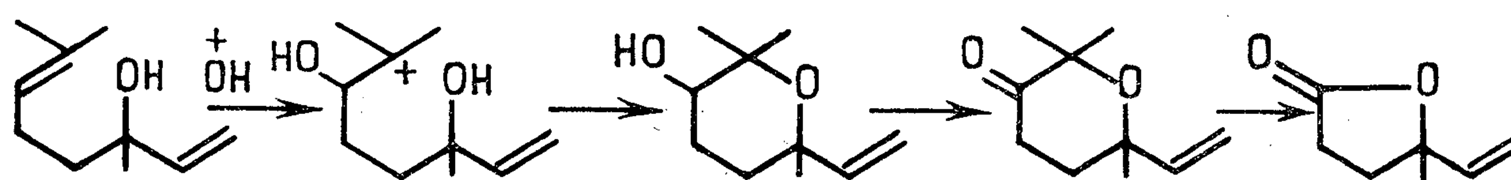


Schéma A.

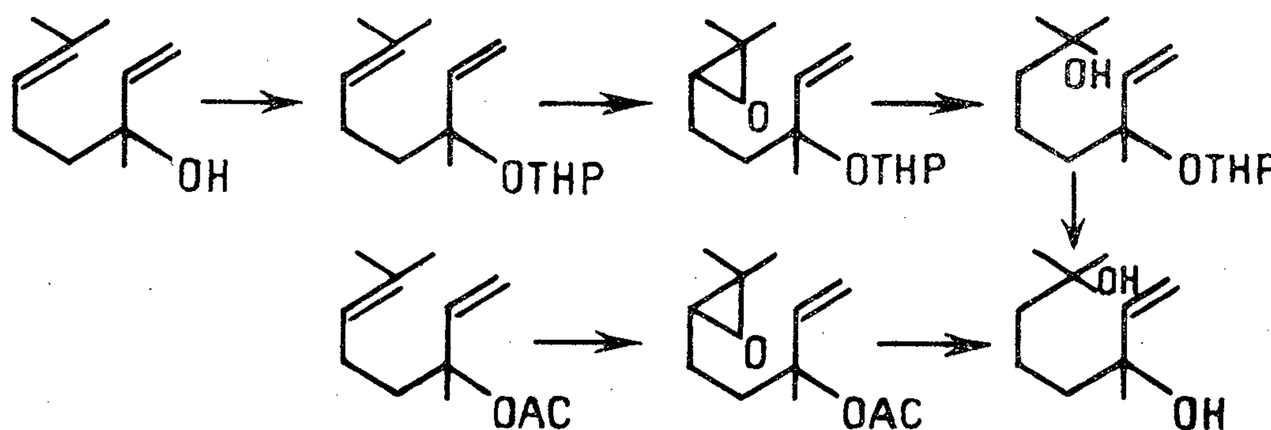


Schéma B.

L'époxydation de l'acétate de linalyle lui-même s'effectue sans difficulté. Le spectre infrarouge de l'époxyde diffère par les bandes caractéristiques mais peu intenses relevées pour les époxydes ([7]) du spectre de l'acétate de linalyle. Ce composé s'ouvre normalement par $AlLiH_4$ et conduit au diol F 52°.

La réactivité de ces époxydes se révélant normale, ils pouvaient servir de matière première pour la synthèse du méthyl-citral et des irones ([4]). La réaction magnésienne effectuée dans le T. H. F. avec CH_3Br sur l'époxyde du dérivé pyrannylé a donné un rendement de 80 % le dérivé pyrannylé du méthyl-hydroxy-linalol $É_{0,2}$ 130°; $C_{16}H_{30}O_3$, calculé %, C 71,07; H 11,18; trouvé %, C 71,00; H 11,42. Le spectre infrarouge montre la bande OH libre et la double bande vinylique à 920-995 cm^{-1}.

La libération de l'hydroxy-méthyl-linalol de son dérivé pyrannylé s'est effectuée comme décrit précédemment par distillation sous vide sur une trace de PO_4H_3, $É_{0,2}$ 105-110°; $C_{11}H_{22}O_2$, calculé %, C 70,92; H 11,90; trouvé %, C 70,82; H 11,66. Le spectre infrarouge montre les bandes caractéristiques des OH et celles du groupe vinyle.

L'oxydation chromique conduite d'une façon ménagée en phase benzénique préconisée pour l'oxydation du linalol en citral ou du nérolidol en farnésal ([5]) n'a pas été satisfaisante dans le cas de l'hydroxy-méthyl-linalol. Une autre voie nous a permis d'atteindre les méthyl-6 citrals : l'action de PBr_3 donne le bromure de méthyl-6 géranyle que le nitro-2 propane transforme en méthyl-citral.

PBr_3 doit donner sur OH tertiaire allylique la transposition en halogénure primaire ([6]) tandis que OH tertiaire non allylique donne préférentiellement la réaction d'élimination. Cependant, pour plus de sûreté la réaction au nitro-2 propane ([7]) transformant le bromure primaire allylique en fonction carbonylée α-β-éthylénique est suivie d'un traitement sous reflux à la pyridine destiné à déshalogéner totalement le bromure tertiaire

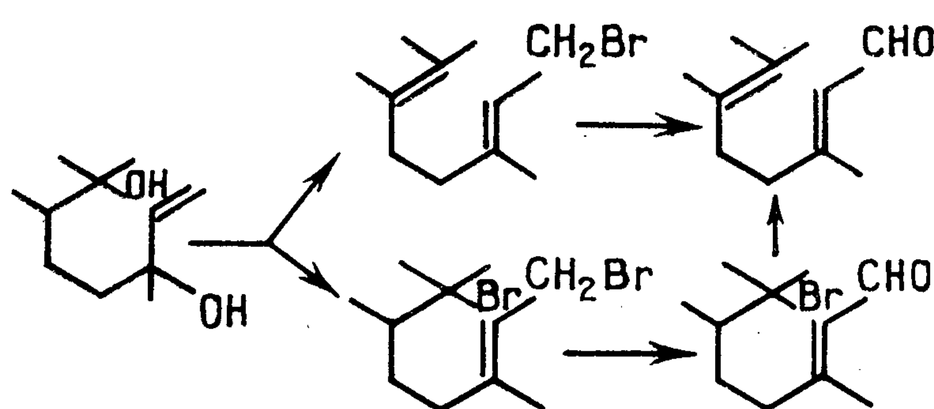


Schéma C.

de substitution. En fin de réaction à partir de 6 g d'hydroxy-méthyl-linalol on obtient 5 g des méthyl-6 citrals bruts qui sont transformés en semicarbazones. On obtient une majorité de cristaux F 209° (CH_3OH) correspondant au méthyl-6 citral trans ([8]); $C_{12}H_{21}ON_3$, calculé %, C 64,54; H 9,48; N 18,82; trouvé %, C 64,65; H 9,25; N 18,81. Dans les eaux mères on retire le dérivé F 183-184° correspondant au méthyl-citral cis. La semicarbazone F 209° a été transformée en 2.4-DNP F 145° du dérivé trans. $C_{17}H_{22}O_4N_4$, calculé %, C 58,94; H 6,40; N 16,18; trouvé %, C 59,10; H 6,39; N 16,13. La 2.4-DNP F 145° également du dérivé cis donne F 125° par mélange avec celle du dérivé trans.

Dans un travail ultérieur ces composés serviront de matière première pour la synthèse des ψ-irones et des irones isomères.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) Prileshajew, *Ber.*, 42, 1909, p. 4013; Naves et Bachmann, *Helv. Chim. Acta*, 28, 1945, p. 1227.

(2) Crisan, *Ann. Chim.*, (13), 1, 1956, p. 447.

(3) Günthard, Heusser et Fürst, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 1905.

(4) Barton et Mousseron-Canet, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 271.

(5) Stoll et Commarmont, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 1354.

(6) Vodoz et Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1950, p. 1324.

(7) Saucy, Marbet Lindlar et Isler, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1945.

(8) Naves, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. 376.

CYTOPATHOLOGIE INFRASTRUCTURALE. — *Sur la localisation de matériel siliceux à l'intérieur des mitochondries du tube urinaire.* Note (*) de

MM. **Albert Policard, André Collet,** M[lles] **Henriette Daniel-Moussard** et **Simone Prégermain** (1).

Après introduction de silice gélatineuse dans la cavité péritonéale, de la silice oligomère pénètre dans les cellules rénales et s'accumule dans les mitochondries sous forme détectable au microscope électronique.

Quand on introduit dans la cavité péritonéale d'un animal d'expérience (Rat), une certaine quantité de gelée de silice, on déclenche la production d'une néphrite toxique caractérisée par des modifications accentuées, glomérulaires et tubulaires (2), (3). Certains animaux survivent et présentent alors une néphrite scléreuse. Cette intoxication du rein semble liée à l'élimination de la silice lâchée progressivement dans l'organisme par la gelée de silice.

En étudiant au microscope électronique, à un haut pouvoir de résolution, les processus se déroulant au niveau de l'épithélium tubulaire, nous avons pu constater un phénomène cytologique d'un certain intérêt, celui de la localisation de matériel siliceux dans l'intérieur des mitochondries. C'est l'objet de cette Note.

Ce phénomène se présente ainsi. Quelques heures (18 h) après l'introduction de gel de silice dans la cavité péritonéale, au niveau du segment proximal de certains néphrons, s'observent des dépôts inframicroscopiques d'un matériel très dense aux électrons, paraissant constitués de très fines granulations denses, de forme irrégulière variable et d'une très grande petitesse (une vingtaine d'angströms quelquefois). Ces dépôts affectent trois formes principales : des lames irrégulières très fines et extrêmement denses disposées à la surface de l'épithélium altéré de certains tubes, des granules très fins et très denses situés au milieu de la membrane basale de certains tubes, enfin des dépôts granuleux curieux à l'intérieur des mitochondries rénales. La présente Note concerne spécialement ces dépôts mitochondriaux.

Ils apparaissent sous la forme de masses approximativement sphériques, plus ou moins régulières, toujours extrêmement denses aux électrons, ayant de 150 à 1200 Å environ, et situées entre les membranes internes parfaitement reconnaissables des mitochondries. Ces masses sont constituées par l'accumulation de très fins granules irréguliers, aux limites peu précises, toujours très denses, ayant de 40 à 50 Å au plus et accumulés d'une façon plus ou moins serrée. Souvent au centre de l'amas se trouve une zone plus claire dans laquelle les particules sont moins nombreuses sinon absentes parfois. Cette apparence fait penser à l'existence d'une substance plus claire sur laquelle adhèrent les particules denses.

Les mitochondries présentant de tels amas granuleux ne sont jamais normales; elles sont quelquefois d'aspect gonflé, œdémateux. Elles sont souvent plus denses que normalement.

Ces dépôts existent seulement dans certaines mitochondries et en quantités variables suivant les régions du même segment proximal, sans qu'une relation nette puisse être établie entre leur présence et l'intensité des lésions cellulaires environnantes.



Disposition des formations siliceuses, dans l'intérieur des mitochondries rénales en voie de gonflement.
(Calque d'une micrographie électronique.)

Les formations intramitochondriales sont très nettes 18 h après l'introduction de la gelée de silice. Très abondantes après 48 h, elles semblent diminuer ensuite, puis disparaître. Après 1 mois, on n'en observe plus. Leur abondance semble bien parallèle à la teneur du rein en silice. Celle-ci, pour un rein d'un rat de 250 g environ, est de 0,01 mg; après 1 jour, elle est de 0,5 à 0,8 mg, après 2 jours, de 1 à 2 mg, après 3 jours, de 0,5 à 0,6 mg et après 12 jours, de 0,05 mg seulement.

Deux problèmes se posent à propos de ces formations.

Quelle est leur nature chimique ?

L'extrême ténuité de ces formations exclut jusqu'à présent toute caractérisation microchimique directe. Par contre, les données suivantes permettent de penser à leur nature siliceuse. On ne les observe pas sur des reins normaux ou atteints de calcinose. Sur des coupes histologiques des mêmes reins, ces formations semblent résister à l'incinération suivie d'un traitement par HCl, la coloration de von Kossa pour le calcium est négative. Leur quantité varie parallèlement à la teneur du rein en silice. Les formations intramitochondriales sont d'une extrême densité aux électrons, exactement comme toutes les variétés de silice. Ces faits ne démontrent pas formellement leur nature siliceuse, mais elles constituent des arguments de valeur à ce point de vue. Par contre, rien ne permet de penser jusqu'à présent qu'elles sont faites, soit de silice pure plus ou moins polymérisée, soit d'un complexe silico-protéique.

Le second problème est celui du mode de pénétration du matériel siliceux dans la mitochondrie. Un problème identique s'est posé pour la pénétration intramitochondriale de composés argentiques (4) ou de ferritine (5). Dans nos observations, les points suivants doivent être retenus. On n'a jamais pu observer de trous dans la membrane des mitochondries, membrane fort résistante, on le sait. On n'a pas non plus constaté à la surface de la mitochondrie d'invaginations pouvant faire penser à l'existence de phénomènes de micropinocytose (rhophéocytose). L'explication la plus plausible actuellement semble être la suivante : La silice oligomère émanée de la gelée passe dans le sang à une concentration très faible, traverse sous cette forme oligomère la paroi des capillaires glomérulaires et passe dans les cellules rénales. Mais dans le tube urinaire où se déroulent d'intenses processus de résorption et de concentration, la silice se polymérise, et cela d'autant plus facilement qu'elle rencontre en certains points des conditions de pH et de concentration ionique favorables. Cette explication est encore hypothétique mais elle semble la plus vraisemblable actuellement.

Les mitochondries ayant accumulé ce matériel ne demeurent pas en cet état. Elles subissent une évolution qui semblent mener à leur dislocation et à leur dispersion. Déjà, après 3 jours, elles ont en grande partie disparu. Au 7e jour, on n'en retrouve plus. Le mécanisme de cette disparition fait actuellement l'objet de recherches.

(*) Séance du 27 juin 1960.
(1) Avec la collaboration de Christiane Reuet.
(2) A. Policard et A. Collet, *J. Urologie*, 60, 1954, p. 164.
(3) A. Policard, A. Collet et S. Pregermain, *Presse Médicale* 1957, n° 76, 1685-1688.
(4) E. W. Dempsey et G. B. Wislocki, *J. bioph. bioch. Cytol.*, 1, 1955, p. 111.
(5) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *J. bioph. bioch. Cytol.*, 6, 1959, p. 231 et 237.

(*Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France, Paris et Verneuil-en-Halatte, Oise.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Une remarque sur le système projectif de suites spectrales.* Note (*) de M. **Weishu Shih**, présentée par M. René Garnier.

Soient $\mathcal{C}$ et $\mathcal{C}'$ deux catégories abéliennes et

$$\Gamma : \quad \mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'$$

un foncteur covariant, où $\mathcal{C}$ est supposé avoir assez d'injectifs. Désignons par $\Phi\mathcal{C}$ la catégorie des objets de $\mathcal{C}$ munis d'une filtration décroissante finie, et

$$E = (E_r^{p,q} ; R^*\Gamma) : \quad \Phi\,\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'$$

le foncteur spectral [1] défini par Γ de $\Phi\mathcal{C}$ dans $\mathcal{C}'$ aboutissant à $R^*\Gamma$.

Considérons maintenant la catégorie [2] $\Phi_\infty\mathcal{C}$ dont les objets sont les objets X de $\mathcal{C}$ munis d'une filtration décroissante *infinie* :

$$X = F^0(X) \supseteq F'(X) \supseteq \ldots \supseteq F^m(X) \supseteq F^{m+1}(X) \supseteq \ldots ;$$

on se propose d'étudier les situations analogues du foncteur spectral E de $\Phi\mathcal{C}$ dans cette catégorie $\Phi_\infty\mathcal{C}$ [3].

D'abord pour chaque entier m, on va définir un foncteur

$$\mathfrak{T}_m : \quad \Phi_\infty\,\mathcal{C} \rightarrow \Phi\,\mathcal{C}$$

de $\Phi_\infty\mathcal{C}$ dans la catégorie $\Phi\mathcal{C}$ de la façon suivante : pour tout objet X de $\Phi_\infty\mathcal{C}$, $\mathfrak{T}_m(X)$ est l'objet muni d'une filtration finie définie par

$$\mathfrak{T}_m(X) = X_m = F^0(X)/F^{m+1}(X) \supseteq \ldots \supseteq F^p(X)/F^{m+1}(X) \supseteq \ldots \supseteq F^m(X)/F^{m+1}(X).$$

Alors pour $m \geq m'$, il existe un morphisme des foncteurs

$$\varphi_{m,m'} ; \quad E \circ \mathfrak{T}_m \rightarrow E \circ \mathfrak{T}_{m'}$$

défini par $F^{m+1}(X) \subseteq F^{m'+1}(X)$ d'une manière évidente. D'après la définition du $\mathfrak{T}_m$, ce morphisme $\varphi_{m,m'}$ est un isomorphisme des foncteurs pour m assez grand quand p, q, r restent fixes.

Cela permet de considérer le foncteur

$$E_r^{p,q} : \quad \Phi_\infty\,\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'$$

défini sur $\Phi_\infty\mathcal{C}$ par

$$E_r^{p,p}(X) = \varprojlim_m E_r^{p,p}(X_m).$$

Ceci étant, on pose :

Définition 1. — Soit n un entier; on dit que les foncteurs $E_r^{p,q}$ sont n-stationnaires sur un objet X s'il existe un entier $r(n)$ tel que

$$E_r^{p,q}(X) \cong E_{r+1}^{p,q}(X), \quad \text{où} \quad p+q=n,$$

pour tout $r \geq r(n)$; dans ces conditions, on le désigne par

$$E_\infty^{p,q}(X) = \varprojlim_m E_r^{p,q}(X).$$

Définition 2. — On dit qu'un système projectif

$$Y = \{ Y_m;\ m \in N \}$$

d'objets d'une catégorie abélienne $\mathcal{C}'$ vérifie la condition de Mittag-Leffler, si pour tout $m \in N$, il existe un $\theta(m)$, tel que $\theta(m) \geq m$, et que

$$\text{Image}(Y_{m'} \to Y_m) = \text{Image}(Y_{\theta(m)} \to Y_m) = \overline{Y}_m$$

quel que soit $m' \geq \theta(n)$. S'il en est ainsi, on pose

$$\mathfrak{G}_{r,}{}^m(\mathcal{Y}) = \text{Ker}(\overline{Y}_m \to \overline{Y}_{m-1})$$

et l'on appelle les collections des $\mathfrak{G}_{r,}{}^m(\mathcal{Y})$ l'objet gradué associé au système projectif $\mathcal{Y}$.

Maintenant revenons à l'étude de la catégorie $\Phi_\infty \mathcal{C}$, il est évident que les

$$\{ R^n\Gamma(X_m),\ m \in N \}$$

pour m variable, forment un système projectif. Enfin on peut démontrer le résultat suivant :

Théorème. — *Si les foncteurs* $E_r^{p,q}$ *sont* $n - 1$*-stationnaires sur* X, *où* $n = p + q$, *alors le système projectif.*

$$\{ R^n\Gamma(X_m),\ m \in N \}$$

est de Mittag-Leffler.

De plus, si les foncteurs $E_r^{p,q}$ *sont aussi n-stationnaires sur* X, *alors on a l'isomorphisme canonique*

$$\mathfrak{G}_{r,}{}^p(\{ R^{p+q}\Gamma(X_m);\ m \in N \}) \cong E_\infty^{p,q}(X).$$

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) A. Grothendieck, *Tôhoku Math. J.*, 9, 1957, p. 119-221.

(2) On peut aussi prendre $\Phi_\infty \mathcal{C}$ comme étant la catégorie des systèmes projectifs $\{ X_n,\ n \in N \}$ des objets de $\mathcal{C}$.

(3) Le problème étudié ici m'a été posé par M. A. Grothendieck.

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Modules simpliciaux sur une algèbre simpliciale.* Note (*) de M. **Joshua Leslie**, présentée par M. René Garnier.

On construit un foncteur spectral aboutissant à $\mathrm{Ext}_{\mathfrak{F}}(X, K(\pi, n))$, où $\mathfrak{F}$ est la catégorie des modules simpliciaux sur l'algèbre simpliciale $\tilde{Z}(\sigma)$.

Soit Δ_q par abus de langage le groupe abélien libre simplicial engendré par le modèle simplicial d'un simplexe de dimension q, Δ_q [*voir* ([5])]. Soient A une algèbre simpliciale avec unité et $A \otimes_{\mathrm{Z}} \Delta_q$ le A-module simplicial donné par la multiplication dans A.

Nous avons la

Proposition 1. — *Pour tout* A-*module simplicial* X, *il existe un isomorphisme naturel* φ *du groupe* $\mathrm{Hom}_A(A \otimes_{\mathrm{Z}} \Delta_q, X)$ *sur le groupe* X_q *défini par* $\varphi(f) = f(i_q)$, *où* $i_q = 0, 1, \ldots, q$ *est l'élément fondamental de* Δ_q.

Définition 1. — *Une catégorie additive* $\mathcal{A}$ *est dite avec* K-*structure abélienne s'il existe une classe de morphismes* K *appelée propre, satisfaisant aux axiomes de Heller* ([3]).

Définition 2. — *Une catégorie additive est dite abélienne ou avec structure maximale si* K *est la classe de tous les morphismes de* $\mathcal{A}$.

Rappelons qu'un objet M d'une catégorie $\mathcal{C}$ avec K-structure abélienne est dit projectif si pour toute suite exacte

$$0 \to N_1 \xrightarrow{f_1} N_2 \xrightarrow{f_2} N_3 \to 0$$

dans la catégorie $\mathcal{C}$, la suite

$$0 \to \mathrm{Hom}_{\mathcal{C}}(M, N_1) \to \mathrm{Hom}_{\mathcal{C}}(M, N_2) \to \mathrm{Hom}_{\mathcal{C}}(M, N_3) \to 0$$

est exacte, où $f_1, f_2 \in K$.

Soit $\mathfrak{M}$ la catégorie des A-modules.

Proposition 2. — $A \otimes_{\mathrm{Z}} \Delta_q$ *est projectif par rapport à la structure maximale de* $\mathfrak{M}$.

C'est une conséquence immédiate de la proposition 1.

Théorème 1. — *Chaque objet de* $\mathfrak{M}$ *peut s'exprimer comme le quotient d'un objet projectif.*

Démonstration. — Soit $M \in \mathfrak{M}$ et $m_n^i \in M_n$, $i \in I_n$ un système de générateurs de M_n. La somme $\sum_n \sum_{i \in I_n} (A \otimes_{\mathrm{Z}} \Delta_n)_i$ est un objet projectif de $\mathfrak{M}$. L'homomorphisme $H : \sum_n \sum_{i \in I_n} (A \otimes_{\mathrm{Z}} \Delta_n)_i \to M$ qui applique $(i \times i_n($$_i$ dans m_n^i définit un épimorphisme.

En s'inspirant de Cartan-Eilenberg ([1]), on démontre

Proposition 3. — *Soient* $\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2, \mathcal{C}_3$ *trois catégories avec structure abélienne données par* K_1, K_2, K_3 *respectivement. Considérons des foncteurs :* $F : \mathcal{C}_1 \to \mathcal{C}_2$ *cova-*

riant et G : $\mathcal{C}_2 \to \mathcal{C}_3$ *contravariant, tels que* $F(K_1) \subset K_2$, $G(K_2) \subset K_3$, *on suppose que* G *est exact à gauche,* F *exact à droite, et que pour tout objet c de* $\mathcal{C}_1$ *ou* $\mathcal{C}_2$ *il existe un épimorphisme propre f d'un projectif* P *sur c de telle façon que si* $c \in \mathcal{C}_1$, F(P) *est* G-*acyclique* (*i. e., annulé par les* $R^q G$, $q > 0$). *Alors il existe un foncteur spectral* ([2]) *sur* $\mathcal{C}_1$, *à valeurs dans* $\mathcal{C}_3$, *aboutissant au foncteur dérivé à droite* $\mathcal{R}(GF)$ *de* GF (*convenablement filtré*), *et dont le terme initial est* $E_2^{p,q}(A) = R^p G(L_q F(A))$.

Moore a défini un foncteur M de la catégorie $\mathfrak{F}$ dans la catégorie des groupes différentiels gradués comme suit :

$$M(X)_n = \bigcap_{1 \leq i \leq n} \operatorname{Ker} d_i, \qquad \text{où} \quad d_i : X_n \to X_{n-1}$$

sont les opérateurs de faces de X et $\partial_n = d_0 : M(X)_n \to M(X)_{n-1}$.

D'après Kan ([4]), le foncteur M est une équivalence, et par conséquent :

PROPOSITION 4. — *Pour tout objet* $X \in \mathfrak{F}$, *il existe un isomorphisme naturel du groupe* $\operatorname{Hom}_{\mathfrak{F}}(X, K(\pi, n))$ *sur le groupe* $\operatorname{Hom}_Z^{\xi}(M(X)_n/\partial_{n+1} M(X)_{n+1}, \pi)$.

Si nous écrivons $F(X) = M(X)_n/\partial_{n+1} M(X)_{n+1}$ et $G(Y) = \operatorname{Hom}_Z(Y, \pi)$ par la proposition 3, nous avons le

THÉORÈME 2. — *Il existe un foncteur spectral sur* $\mathfrak{F}$ *à valeurs dans la catégorie des groupes abéliens, aboutissant à* $\operatorname{Ext}_{\mathfrak{F}}^*(X, K(\pi, n))$ *et dont le terme initial est* $E_2^{p,q}(X) = \operatorname{Ext}_{\mathfrak{F}}^p(H_{n+q}(X), \pi)$, $q > 0$, $E_2^{p,0} = \operatorname{Ext}_Z^p(M(X)_n/\partial_{n+1} M(X)_{n+1}, \pi)$.

(*) Séance du 27 juin 1960.

([1]) H. CARTAN et S. EILENBERG, *Homological Algebra*, *Princeton Math. Series*, n° 19, Princeton University Press, 1956, chap. XVII.

([2]) A. GROTHENDIECK, *Tohoku Math. J.*, 2e série, 9, 1957, p. 144-149.

([3]) A. HELLER, *Ann. Math.*, 68, n° 3, 1958.

([4]) D. M. KAN, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 87, 1958, p. 330-346.

([5]) J. LESLIE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2692.

([6]) J. C. MOORE, *Séminaire H. Cartan*, 1954-1955, École Normale Supérieure, exposé 19.

THÉORIE DES GRAPHES. — *Un théorème de réduction.*
Note (*) de M. **Gábor Dirac**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Les graphes considérés sont finis, sans boucles ni arêtes multiples; les chaînes considérées sont toujours élémentaires. Le résultat de cette Note est une généralisation des théorèmes de réduction de Heawood ([1]) et de G. D. Birkhoff ([2]).

Un graphe de nombre chromatique k est dit *réductible* si l'on peut obtenir un graphe de nombre chromatique $\geqq k$ par rétrécissements d'arêtes ([3]). La conjecture des quatre couleurs est équivalente à la proposition que « un graphe G connexe, avec $\gamma(G) = 5$, qui n'est pas une 5-clique, est réductible »([4]).

Théorème. — *Si un graphe* G *de nombre chromatique* $k \geqq 5$ *contient un ensemble d'articulation avec moins de cinq sommets, il est réductible.*

En effet, soit A un ensemble d'articulation minimal de G, avec $|A| = i$; soit $G - A = G' \cup G''$, $G' \neq \emptyset$, $G'' \neq \emptyset$, $G' \cap G'' = \emptyset$; soit $G - G'' = G_1$, $G - G' = G_2$. On a $G = G_1 \cup G_2$ et $A = G_1 \cap G_2$. Chaque sommet de A est adjacent à au moins un sommet de chaque partie connexe de $G' - A$ (car A est minimal). Si G_1 ou G_2 est de nombre chromatique k, le graphe G est réductible; supposons donc que G_1 et G_2 soient tous deux coloriables en $(k - 1)$ couleurs. Il n'est pas possible de trouver un $(k - 1)$-coloriage de G_1 et un $(k - 1)$-coloriage de G_2 qui coïncident sur A, car $\gamma(G) = k$. On en déduit :

Lemme 1. — *Si* A *est une clique,* G *est réductible.*

Lemme 2. — *Si* A *contient deux sommets qui ont la même couleur dans tout* $(k - 1)$*-coloriage de* G_1, *alors* G *est réductible.*

Lemme 3. — *Si* A *contient un ensemble stable qui n'est unicolore dans aucun* $(k - 1)$*-coloriage de* G_1, *alors* G *est réductible.*

Lemme 4. — *Si au moins* $i - 1$ *sommets de* A *forment un ensemble stable, alors* G *est réductible.*

Lemme 5. — *Si au moins* $i - 1$ *sommets de* A *forment une clique, alors* G *est réductible.*

On en déduit facilement que si $i \leqq 3$, G est réductible. Supposons donc que $i = 4$, et soient a_1, a_2, a_3, a_4 les sommets de A. Il résulte des lemmes que G est réductible, excepté peut-être dans les trois cas suivants : 1° les arêtes de $G_1 \cap G_2$ sont (a_1, a_2), (a_2, a_3) et (a_3, a_4); 2° les arêtes de $G_1 \cap G_2$ sont (a_1, a_2) et (a_3, a_4); 3° les arêtes de $G_1 \cap G_2$ sont (a_1, a_2), (a_2, a_3), (a_3, a_4) et (a_4, a_1).

Dans le cas 1° : il n'existe pas de $(k - 1)$-coloriage de G_1 dans lequel a_1 et a_4 ont la même couleur, ou bien il n'existe pas un tel coloriage de G_2 [car il n'existe pas des $(k - 1)$-coloriages de G_1 et de G_2 qui coïncident sur A et $k \geqq 5$]. D'après le lemme 3, G est donc réductible.

Dans les cas 2° *ou* 3° : en vertu des lemmes, on peut supposer que dans les $(k-1)$-coloriages de G_1, les couleurs de a_1, a_2, a_3, a_4 peuvent être respectivement 1, 2, 1, 2 ou 1, 2, 3, 4, mais jamais 1, 2, 1, 3 ni 1, 2, 3, 2; et que dans les $(k-1)$-coloriages de G_2, les couleurs de a_1, a_2, a_3, a_4 peuvent être respectivement 1, 2, 1, 3 ou 1, 2, 3, 2 mais jamais 1, 2, 1, 2 ni 1, 2, 3, 4. Dans les cas 2° ou 3°, G_1 contient une chaîne C' d'extrémités a_1 et a_3 et une chaîne C'' d'extrémités a_2 et a_4, avec $C' \cap C'' = \emptyset$. Supposons G_1 colorié de façon que les couleurs de a_1, a_2, a_3, a_4 soient respectivement 1, 2, 1, 2. Si l'on permute les couleurs 1-3 dans la (1,3)-composante de Kempe contenant a_3, la couleur de a_1 est inévitablement changée (car la distribution 1, 2, 3, 2 n'est pas possible pour G_1). Donc a_1 et a_3 appartiennent à la même (1,3)-composante de Kempe; de même, a_2 et a_4 appartiennent à la même (2,4)-composante de Kempe. Dans le cas 2°, le graphe déduit de G en rétrécissant C' et C'' n'est pas $(k-1)$-coloriable (car la distribution 1, 2, 1, 2 n'est pas possible avec G_2). Dans le cas 3°, le graphe déduit de G par rétrécissement de $C'-a_1$ et de $C''-a_2$ n'est pas $(k-1)$ coloriable (car la distribution 1, 2, 3, 4 n'est pas possible avec G_2). Donc G est réductible.

Ce résultat est équivalent à l'énoncé : un graphe irréductible de nombre chromatique $k \geq 5$ (à l'exception d'une clique de cinq sommets) est 5-connexe.

Corollaire. — *Un graphe planaire, connexe, irréductible, qui serait de nombre chromatique* 5, *est hamiltonien. Le sous-graphe déduit par suppression d'un sommet est aussi hamiltonien.*

En effet, d'après un théorème de Tutte [5], un graphe planaire 4-connexe est hamiltonien.

(*) Séance du 27 juin 1960.

[1] P. J. Heawood *Quat., J. Math.*, 24, 1890, p. 332.

[2] G. D. Birkhoff, *Amer., J. Math.*, 35, 1913, p. 116.

[3] Pour la terminologie, *cf.* C. Berge, *Théorie des graphes et ses applications*, Paris, 1958.

[4] *Cf.* K. F. Wagner, *Math. Ann.*, 114, 1937, p. 570.

[5] W. T. Tutte, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 82, 1956, p. 99.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le problème de Dirichlet pour l'équation* $\Delta U = \varphi(U)$. Note de M. **René Gouyon**, transmise par M. Henri Villat.

1. Plaçons-nous, pour faciliter le langage, dans R^2. Soit D, l'intérieur d'un contour fermé simple C, tel que la fonction de Green soit connue pour ce domaine : soit G(M, P) cette fonction.

Soit φ une fonction *analytique* donnée :

$$\varphi(U) = a_0 + \sum_{p=1}^{\infty} a_p U^p, \quad \text{absolument convergent sur } |U| < R.$$

Soit à résoudre le problème suivant (les identités s'entendant sur D et l'astérisque désignant les restrictions à C) :

$$(P_1) \qquad \Delta U = \varphi(U); \qquad U^* = \psi(s) = \text{donnée continue.}$$

Substituons-lui le problème

$$(P_\lambda) \qquad \Delta U = \lambda\varphi(U), \qquad U^* = \lambda\psi(s).$$

Il équivaut au suivant (où l'on introduit une inconnue auxiliaire f) :

$$\Delta U = f; \qquad \lambda\varphi(U) = f; \qquad U^* = \lambda\psi(s),$$

ou encore au suivant (les régularités exigées de U impliquant, pour f, celles qui légitiment la résolution classique de l'équation de Poisson) :

$$U(M) = -\frac{1}{2\pi}\int\int_D G(M, P) f(P)\, d\sigma + \lambda V_\psi(M), \qquad \lambda\varphi(U) = f,$$

V_ψ étant la fonction harmonique sur D, telle que $V^* = \psi(s)$. Éliminant f, on ramène donc (P_λ) à la résolution de l'équation intégrale

$$(E_\lambda) \qquad U(M) = -\frac{\lambda}{2\pi}\int\int_D G(M, P)\varphi[U(P)]\, d\sigma + \lambda V_\psi(M).$$

2. Cherchons les solutions *analytiques en* λ. Celle qui correspond à $\lambda = 0$ étant nulle, elles sont de la forme $U = \sum_1^{\infty} \lambda^n U_n$, telle que $\sum_{n=1}^{\infty} |\lambda|^n \sup |U_n|$ converge sur $|\lambda| < \alpha\ (\alpha > 0)$.

Il s'ensuit

$$U^p = \sum_{n=p}^{\infty} \lambda^n S_n^p,$$

étant posé

$$S_n^p = \sum U_{\alpha_1} U_{\alpha_2} \ldots U_{\alpha_p} \qquad \text{pour} \quad \alpha_k \geq 1, \qquad \alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_p = n,$$

d'où (sur $|\lambda| < \alpha$, $|U| < R$) :

$$\varphi(U) = a_0 + \sum_{p=1}^{\infty} a_p \sum_{n=p}^{\infty} \lambda^n S_n^p = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \sum_{p=1}^{n} a_p S_n^p.$$

Portant dans (E_λ), on a donc

$$\sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n U_n(M) = -\frac{\lambda}{2\pi} \iint_D G(M, P) \left[a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \sum_{p=1}^{n} a_p S_n^p(P) \right] d\sigma + \lambda V_\psi(M),$$

d'où

$$U_1 = -\frac{a_0}{2\pi} \iint_D G(M, P)\, d\sigma + V_\psi(M), \qquad \ldots,$$

$$U_{n+1}(M) = -\frac{1}{2\pi} \iint_D G(M, P) \sum_{p=1}^{n} a_p S_n^p(P)\, d\sigma.$$

La solution formelle ainsi définie sera valable sur $|\lambda| < \alpha$ si :

1° $\sum_{n=1}^{\infty} \alpha^n \sup |U_n|$ converge ;

2° $\sum_{n=1}^{\infty} \alpha^n \sup |U_n| < R$.

Si R est infini, bien entendu, (2°) disparaît.

3. Supposons, uniformément sur D, pour $q \leq n$:

$$|U_q| \leq \mu_q, \qquad \text{avec} \quad \mu_q = A \frac{K^q}{5q^2} \qquad (\text{ou } A = \text{Cte} > 0 ;\ K = \text{Cte} > 0).$$

Il s'ensuit

$$|S_n^1| = |U_n| \leq \mu_n; \qquad |S_n^2| = \left| \sum_{q=1}^{n-1} U_q U_{n-q} \right| \leq \left| \sum_{q=1}^{n-1}{}' \mu_q \mu_{n-q} \right| < A \mu_n$$

et ainsi de suite :

$$|S_n^p| < A^{p-1} \mu_n$$

d'où, uniformément sur D,

$$\left| \sum_{p=1}^{n} a_p S_n^p \right| < \mu_n \varphi(A), \qquad \text{avec} \quad \varphi(A) = |a_1| + |a_2| A + \ldots + |a_n| A^{n-1} + \ldots$$

(convergent pour $A < R$). Or il existe $\nu = \text{Cte} > 0$ tel que, pour tout $M \in D$, $\frac{1}{2\pi} \iint_D G(M, P)\, d\sigma < \nu$ avec, comme on le sait, $G(M, P) > 0$ pour $P \in D$.

Il en résulte, pour U_{n+1} (uniformément sur D) :

$$|U_{n+1}| < \nu \mu_n \varphi(A)$$

qui est inférieur à μ_{n+1} si l'on a

$$\nu \varphi(A) \leq K \frac{n^2}{(n+1)^2}, \qquad \text{assuré par} \quad \nu\varphi(A) \leq K.$$

La majoration $|U_n| \leqq \mu_n$ sera donc indéfiniment maintenue sous les conditions suffisantes :

$$|U_1| \leqq \mu_1; \qquad \nu\varphi(A) \leqq K,$$

c'est-à-dire

$$(1) \qquad AK \geqq h; \qquad \text{avec} \quad h = 5 \sup |U_1|;$$
$$(2) \qquad \nu\varphi(A) \leqq K.$$

et elle assurera la validité de la solution sur $|\lambda| < \alpha$ (*cf.* 2) si

$$(3) \qquad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha^n K^n}{n^2} \quad \text{converge};$$

$$(4) \qquad A \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha^n K^n}{n^2} < R.$$

4. Pour R fini, (4) diminue (sans l'annuler) le rayon de validité qui résulte de (3) seul. Bornons-nous ici à celui-ci, soit

$$\alpha = \frac{1}{K},$$

K étant le plus petit scalaire > 0, tel que (1) et (2) soient assurés par un $A > 0$ convenable. C'est donc (un facile graphique le montre)

$$K = \frac{h}{A}, \qquad \text{d'où} \qquad \alpha = \frac{A}{h},$$

A étant l'unique racine > 0 de $\nu A \varphi(A) = h$.

En particulier, le problème initial (P_1) est résolu si l'on a $\alpha > 1$, c'est-à-dire $A > h$. Comme $A\varphi(A)$ croît avec A, on obtient ainsi la condition suffisante : $\nu\varphi(h) < 1$, soit, explicitement :

$$\nu [|a_1| + |a_2| h + \ldots + |a_n| h^{n-1} + \ldots] < 1,$$

avec

$$\nu = \sup \left[\frac{1}{2\pi} \iint_D G(M, P)\, d\sigma \right]; \qquad h = 5 \sup \left| -\frac{a_0}{2\pi} \iint_D G(M, P)\, d\sigma + V_\psi(M) \right|.$$

Pour une rapide estimation, on pourra utiliser les majorations :

$$\nu \leqq \rho^2, \qquad \text{avec} \quad 2\rho = \inf_{O \in D} [\sup_{P \in C} OP],$$
$$h \leqq 5 [\rho^2 |a_0| + \sup |\psi(s)|].$$

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Propagateurs et solutions d'équations homogènes hyperboliques.* Note (*) de Mme **Yvonne Fourès-Bruhat**, présentée par M. Jean Leray.

Toute solution d'équations homogènes hyperboliques s'obtient par composition avec le propagateur. Définition des ondes sphériques. Cas des espaces à courbure constante.

1. *Solutions d'équations homogènes.* — Soit L un système d'opérateurs aux dérivées partielles linéaires hyperboliques au sens de J. Leray (1) sur une variété V. Un propagateur pour ce système [*cf.* Lichnerowicz (2)] est une matrice $N \times N$, $G(x, x')$, bi-1-tenseur en x et x', dont les éléments sont des distributions définies sur $V \times V$ et qui est la différence des deux solutions élémentaires $E_+(x, x')$ et $E_-(x, x)$ à supports respectivement compacts vers le passé et vers le futur [pour ces définitions, *cf.* Leray (1)]

$$G(x, x') = E_+(x, x') - E_-(x, x').$$

Désignons par L^* le système adjoint de L, on a

$$G(x, x') = -G^*(x', x),$$

$G(x, x')$ est, pour x fixé, solution du système homogène.

$$L_{x'} G(x, x') = 0 \qquad \text{de même} \quad L^*_x G(x, x') = 0.$$

Théorème. — *Toute solution distribution du système homogène s'obtient par composition (au sens de Volterra) du propagateur* G *avec une distribution, qu'on peut choisir à support compact vers le passé et vers le futur.*

1° Nous désignerons par u, v des distributions vectorielles à N composantes distributions u_s, par φ, θ des fonctions vectorielles dont les N composantes sont indéfiniment différentiables. Nous noterons $\langle u, \varphi \rangle = \sum_{s=1}^{N} \langle u_s, \varphi_s \rangle$ le produit scalaire au sens des distributions. Définissons une distribution $u(x)$ composition du propagateur $G(x, x')$ et d'une distribution v par (φ est à support compact $\varphi \in \mathcal{D}$)

$$\langle u(x), \varphi(x) \rangle = \langle v(x'), \theta(x') \rangle, \tag{1}$$

où $\theta(x')$ est la fonction indéfiniment différentiable à support contenu dans le passé et le futur du support de φ :

$$\theta(x') = \langle G(x', x), \varphi(x) \rangle.$$

Nous écrirons

$$u(x) = \int G(x', x)\, v(x')\, dx', \tag{2}$$

u est défini si (1) l'est quel que soit $\varphi \in \mathcal{D}$, en particulier si v est compact vers

le passé et vers le futur. u est solution du système homogène $Lu = 0$.

2° *Réciproquement,* soit $u(x)$ une distribution solution de $Lu = 0$ sur la variété V. Supposons qu'il existe un recouvrement de V par deux sous-ensembles fermés V_+ et V_- respectivement compacts vers le passé et vers le futur (par exemple réalisé par partage par une section d'espace) on peut écrire [*cf.* Schwartz ([3])],

$$u = u_1 + u_2,$$

où le support de u_1 est dans V_+ et celui de u_2 dans V_-. Posons

$$(3) \qquad Lu_1 = v, \qquad \text{d'où} \qquad Lu_2 = -v,$$

le support de v est dans $V_+ \cap V_-$.

Les équations (3) avec les conditions sur les supports entraînent

$$u_1(x) = \int E_+(x', x)\, v(x')\, dx', \qquad u_2(x) = -\int E(x', x)\, v(x')\, dx'$$

d'où la forme indiquée pour u en (1).

2. *Ondes sphériques.* — Nous appellerons ondes sphériques les solutions de $Lu = 0$ obtenues par composition du propagateur avec une distribution S portée par une ligne de temps : nous prendrons en coordonnées locales où t est une variable temporelle et x^i des variables spatiales

$$S = \delta(x_i)\, V(t),$$

[$\delta(x^i)$, mesure de Dirac; $V(t)$ distribution ne dépendant que de t].

3. *Espaces à courbure constante* ([4]). — Prenons la métrique de de Sitter

$$ds^2 = dt^2 - e^{\Lambda t}(dx^2 + dy^2 + dz^2),$$

le propagateur scalaire correspondant est solution de

$$Lu \equiv \partial^2_{tt} u - e^{-\Lambda t}(\partial^2_{xx} u + \partial^2_{yy} u + \partial^2_{zz} u) + \frac{3\Lambda}{2} \partial_t u = 0.$$

On trouve pour solution élémentaire E_- l'opération linéaire sur φ définie par résolution de l'équation intégrale ayant toujours une solution et une seule ([5])

$$\begin{aligned}\psi(x^\alpha) = {} & \frac{\Lambda^2}{4\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi\left(x^i + r e^{-\Lambda t} p_i,\ t - \frac{2}{\Lambda} \log\left(1 + \frac{\Lambda r}{2}\right)\right) \\ & \times \left(1 + \frac{\Lambda r}{2}\right)^{-3} r^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, dr \\ & + \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \varphi\left(x^i + r e^{-\Lambda t} p_i,\ t - \frac{2}{\Lambda} \log\left(1 + \frac{\Lambda r}{2}\right)\right) \\ & \times \left(1 + \frac{\Lambda r}{2}\right)^{-3} r \sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, dr,\end{aligned}$$

soit

$$\psi(x) = \langle E_-(x, x'),\ \varphi(x') \rangle.$$

La solution E_+ s'obtient en changeant r en $-r$ dans les intégrales.
Nous donnerons ailleurs les propagateurs tensoriels et les applications.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) J. LERAY, *Hyperbolic Differentials equations*, Princeton, 1951-1952.

(2) A. LICHNEROWICZ, *Comptes rendus*, **249**, 1959, p. 3122 et **250**, 1960, p. 1329.

(3) L. SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, 1950-1951.

(4) Lichnerowicz en a donné récemment la quantification utilisant des propagateurs.

(5) p_i désigne les cosinus directeurs de la normale à la sphère unité, $x^i = x, y$ ou z, $x^\alpha = x^i$ ou t.

ÉLASTICITÉ. — *Sur la flexion circulaire en théorie des déformations finies.* Note (*) de M. **Jacques Rivaud**, présentée par M. Joseph Pérès.

On sait que les recherches modernes sur l'élasticité non linéaire ([1]) ont conduit à un certain nombre de solutions *générales* valables pour une forme arbitraire du potentiel interne $\mathcal{E}(I_1, I_2, I_3)$ (cas de l'isotropie). La flexion circulaire a été étudiée à ce point de vue par Signorini ([2]) et par Green et Wilkes ([3]) mais les solutions proposées n'apportent qu'une réponse partielle, dans le cas d'un bloc parallélépipédique, les couples sur les bases devant être complétés par des forces réparties sur la surface latérale. Cela provient évidemment de la classe trop restreinte de déformations parmi laquelle la solution est cherchée (méthode inverse).

Dans la présente Note on adopte la méthode semi-inverse en précisant les hypothèses de Saint-Venant et, dans la classe beaucoup plus vaste de déformations ainsi admises, on montre qu'il existe une solution répondant rigoureusement au problème de la flexion circulaire. Cependant l'emploi de la méthode d'approximations successives conduit à supposer analytique la fonction $\mathcal{E}(I_1, I_2, I_3)$, son développement restant d'ailleurs arbitraire.

Appelons flexion circulaire une déformation qui au point (x, y, z) d'un cylindre de génératrices parallèles à Ox associe le point (X, Y, Z) tel que

$$(1)\qquad X=(\rho+y+v)\sin\frac{x(1+\varepsilon)}{\rho},\qquad Y=(\rho+y+v)\cos\frac{x(1+\varepsilon)}{\rho},\qquad Z=z+w.$$

Les fonctions $v(y, z)$ et $w(y, z)$ caractérisent la déformation de la section $x=0$, dont le centre de gravité O vient en $O_1(X=0, Y=\rho, Z=0)$, ce qui exige $v(0, 0)=w(0, 0)=0$. Le paramètre ρ est le rayon du cercle transformé de l'axe Ox, qui subit aussi une dilatation constante $\varepsilon(\rho)$.

Le tenseur déformation ([4]) e_{ij} tel que $dS^2-ds^2=e_{ij}\,dx_i\,dx_j$ admet pour matrice

$$(2)\qquad [e_{ij}]=\begin{bmatrix} (1+\varepsilon)^2\left(1+\dfrac{y+v}{\rho}\right)^2-1 & 0 & 0 \\ 0 & 2v_y+v_y^2+w_y^2 & v_z+w_y+v_y v_z+w_y w_z \\ 0 & v_z+w_y+v_y v_z+w_y w_z & 2w_z+v_z^2+w_z^2 \end{bmatrix}.$$

Soit $\mathcal{E}(I_1, I_2, I_3)$ le potentiel interne. Le tenseur des contraintes θ^{ij} en coordonnées entraînées s'en déduit de façon classique et, en supposant la fonction $\mathcal{E}$ analytique par rapport aux e_{ij}, on forme les développements

$$(3)\qquad \theta^{ij}=2\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial e_{ij}}=\frac{\lambda}{2}I_1\,\delta_{ij}+\mu\,e_{ij}+(2AI_2+6BI_1^2)\,\delta_{ij}+4AI_1\,e_{ij}+6C\,e_{ip}\,e_{pj}+\ldots.$$

Les θ^{ij} sont indépendantes de x et $\theta^{12}=\theta^{13}=0$. On utilise les composantes de Boussinesq $B^{ij}=(\partial X^i/\partial x^p)\,\theta^{pj}$ qui vérifient les équations classiques $\partial B^{ij}/\partial x^j=0$. Quelle que soit la loi d'élasticité, on constate que pour les défor-

mations du type (1) ces équations se décomposent. Il reste deux équations en y et z :

$$(4)\qquad \frac{\partial b^{22}}{\partial y}+\frac{\partial b^{23}}{\partial z}=\frac{b^{11}(1+\varepsilon)}{\rho},\qquad \frac{\partial b^{32}}{\partial y}+\frac{\partial b^{33}}{\partial z}=0$$

en posant

$$(5)\qquad \begin{bmatrix} b^{11} & b^{12} & b^{13} \\ b^{21} & b^{22} & b^{23} \\ b^{31} & b^{32} & b^{33} \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} \left(1+\dfrac{y+v}{\rho}\right)(1+\varepsilon) & 0 & 0 \\ 0 & 1+v_y & v_z \\ 0 & w_y & 1+w_z \end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix} \theta^{11} & 0 & 0 \\ 0 & \theta^{22} & \theta^{23} \\ 0 & \theta^{32} & \theta^{33} \end{bmatrix}.$$

De même, les conditions sur la surface latérale s'écrivent

$$(6)\qquad n_2 b^{22}+n_3 b^{23}=0,\qquad n_2 b^{32}+n_3 b^{33}=0.$$

Précisons que les composantes b^{ij} se déduisent des B^{ij} en supposant $x=0$. Les conditions (4) et (6) complétées par (5), (3), (2) conduisent pour les fonctions $v(y, z)$ et $w(y, z)$ à un problème non linéaire auquel la méthode d'approximations successives s'applique aisément. Le paramètre $1/\rho$ est utilisé pour former des développements

$$(8)\qquad v=\sum_1^\infty \frac{v^{(p)}}{\rho^p},\qquad w=\sum_1^\infty \frac{w^{(p)}}{\rho^p},\qquad \varepsilon=\sum_1^\infty \frac{\varepsilon^{(p)}}{\rho^p}$$

conduisant, à partir des relations ci-dessus, à une suite de problèmes linéaires d'élasticité plane, relatifs à la section (s) du cylindre. Il est essentiel de vérifier les conditions de possibilité de ces problèmes ([5]). Nous montrons que si pour chaque approximation jusqu'à l'ordre p, on assure la nullité de la résultante générale des forces sur la section

$$\mathcal{R}=\iint_{(s)} b^{11}\,dy\,dz=(1+\varepsilon)\iint_{(s)}\left(1+\frac{y+v}{\rho}\right)\theta^{11}\,dy\,dz$$

ainsi que la nullité du couple dans le plan de flexion

$$\Gamma_{0y}=\iint_{(s)}(z+w)\,b^{11}\,dy\,dz.$$

on assure les conditions de possibilité de l'approximation d'ordre $p+1$.

La condition $\mathcal{R}^{(p)}=0$ est obtenue en choisissant convenablement le terme $\varepsilon^{(p)}$ du développement de ε et la condition $\Gamma_{0y}^{(p)}$ en précisant l'une des constantes arbitraires de la solution du problème linéaire à l'ordre $p-1$, les deux autres ayant été choisies de façon que $v^{(p-1)}(0, 0)=w^{(p-1)}(0, 0)=0$. La justification détaillée de ces résultats sera publiée ailleurs. Indiquons ici le principe du calcul. Le tenseur b^{ij} à l'ordre n s'écrit

$$b_{(n)}^{22}=\theta_{(n)}^{22}+\sum_{p=1}^{n-1}\theta_{(p)}^{22}v_y^{(n-p)}+\theta_{(p)}^{23}v_z^{(n-p)}=\theta_{(n)}^{22}+\beta_{(n)}^{22}$$

avec des formules analogues pour les autres composantes. On pose $\theta_{(n)}^{ij}=t_{(n)}^{ij}+\tau_{(n)}^{ij}$, en séparant la partie linéaire $t_{(n)}^{ij}$ qui correspond à la loi de Hooke pour l'approxi-

mation d'ordre n de la partie non linéaire $\tau^{ij}_{(n)}$ provenant des termes supplémentaires des formules (3); $\tau^{ij}_{(n)}$ est symétrique et ne dépend que des approximations antérieures. Les équations d'équilibre s'écrivent, à l'ordre n

$$\frac{\partial}{\partial y}(t^{22}_{(n)}+\tau^{22}_{(n)}+\beta^{22}_{(n)})+\frac{\partial}{\partial z}(t^{23}_{(n)}+\tau^{23}_{(n)}+\beta^{23}_{(n)})=\sum_{1}^{n-1} b^{11}_{(p)}\varepsilon^{(n-p-1)} \qquad (\varepsilon_0=1)$$

$$\frac{\partial}{\partial y}(t^{32}_{(n)}+\tau^{32}_{(n)}+\beta^{32}_{(p)})+\frac{\partial}{\partial z}(t^{33}_{(n)}+\tau^{33}_{(n)}+\beta^{33}_{(n)})=0,$$

et les conditions au contour résultent immédiatement de (6). La détermination du déplacement $v^{(n)}$, $w^{(n)}$ pour ce problème auxiliaire, sera possible si les actions extérieures fictives de contour et de milieu vérifient les conditions habituelles qui deviennent ici :

$$\sum_{p=1}^{n-1}\varepsilon^{(n-p-1)}\iint b^{11}_{(p)}\,dy\,dz=\sum_{p=1}^{n-1}\varepsilon^{(n-p-1)}\mathcal{R}^{(p)}=0,$$

$$\sum_{p=1}^{n-1}\varepsilon^{(n-p-1)}\iint\left[z\,b^{11}_{(p)}+\sum_{q=1}^{q=p-1}v^{(q)}\,b^{n}_{(p-q)}\right]dy\,dz=\sum_{p=1}^{n-1}\varepsilon^{(n-p-1)}\Gamma^{(p)}_{0y}=0.$$

Elles ont été assurées dans les approximations antérieures.

On a donc obtenu une solution formelle du problème non linéaire, mais il faut encore préciser la convergence. Les méthodes générales étudiées par Giraud ([6]) s'adaptent au cas présent car il est possible de déduire la continuité (L) des éléments relatifs à une approximation (fonctions v, w et leurs dérivées jusqu'au second ordre, rapport ε) de celle des éléments analogues relatifs à l'approximation antérieure. On assure ainsi la convergence lorsque ρ est assez grand vis-à-vis d'une dimension caractéristique liée à la section.

(*) Séance du 27 juin 1960.

([1]) L'ensemble de ces recherches est remarquablement exposé dans le Mémoire de TRUESDELL, *The Mechanical Foundations of Elasticity and Fluid Dynamics* (*Journal of Rational Mechanic and Analysis*, 1, 1952). *Cf.* en particulier p. 182 à 193.

([2]) A. SIGNORINI, *Transformazioni termoelastiche finite*, Memoria 2^a (*Annali di Matematica*, 1949).

([3]) GREEN and WILKES, *Finite plane strain for orthotropic bodies* (*Journal of Rational Mech. and Anal.* 1954).

([4]) Nous adoptons les notations du livre de L. BRILLOUIN, *Les tenseurs en Mécanique et en Élasticité*. En particulier les invariants I_1, I_2, I_3 sont ceux de L. Brillouin.

([5]) En général, les auteurs qui ont étudié les méthodes d'approximations successives en élasticité non linéaire ne se sont pas préoccupés des conditions de possibilité. Doyle et Ericksen discutent cette question dans *Advances in Applied Mechanics*, IV.

([6]) *J. Math. pures et appl.*, 8, 1929, p. 269.

HYDRAULIQUE. — *Sur le calcul et la détermination expérimentale de la masse virtuelle d'un navire animé d'un mouvement oscillatoire en profondeur finie.* Note (*) de M. **Jean Sommet**, transmise par M. Henri Villat.

Dans la Note citée en référence [1] (dont nous reprenons toutes les hypothèses et les notations), nous avons donné un exemple de calcul de masse virtuelle pour une forme de carène schématique soumise à des seiches portuaires de fréquence faible. Le même processus de calcul est appliqué à une carène plus proche de celle d'un navire réel. Les résultats sont comparés aux valeurs de la masse virtuelle d'une maquette de navire mesurées en laboratoire.

Considérons une carène amphidrome dont le maître couple a une forme quelconque (*fig.* 1). Supposons que l'équation de la carène s'écrive

$$y(x, z) = F(x)\, y_0(z), \tag{1}$$

$y_0(z)$ étant l'équation du maître couple.

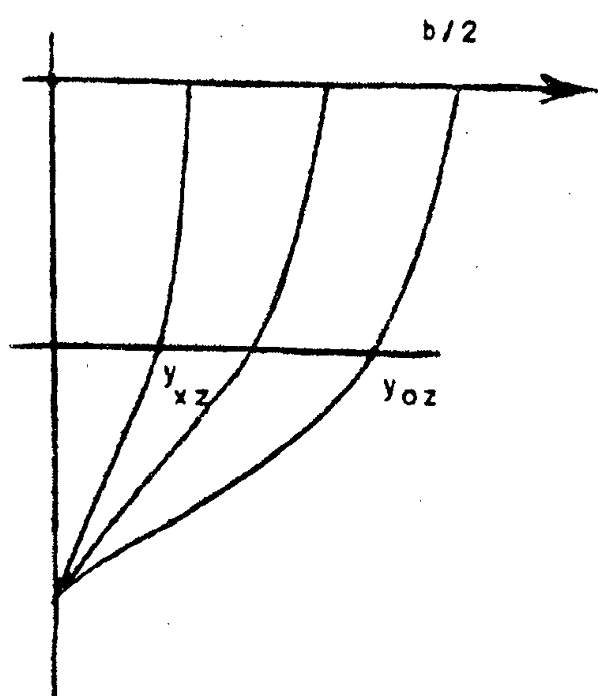


Fig. 1.

D'après (6) de [1], les termes de J_n sont négligeables devant le terme en J_0, et dans les limites indiquées [1] de h/L et d/L', l'intégrale J_0 se réduit à

$$J_0 = \frac{1}{b} S_0 \int_{-\frac{d}{2}}^{+\frac{d}{2}} f(x) \sin sx \, dx \qquad \text{où} \quad S_0 = \int_0^{-h} y_0(z)\, dz. \tag{2}$$

Il s'ensuit que la masse induite a pour expression

$$m = \frac{4\rho}{\pi} \frac{S_0}{2hb^2} \Pi \qquad \text{avec} \quad \Pi = \int_{s=p_0}^{\infty} \frac{\left[\int f(x) \sin sx \, ds\right]^2}{\sqrt{s^2 - p_0^2}} ds. \tag{3}$$

Il ne dépend que de la forme de la flottaison, dont l'aire est notée Σ_0.

Le volume de la carène étant $(1/b)\,S_0\Sigma_0$, le coefficient de masse induite s'écrit

$$\mu = \frac{2}{\pi}\frac{\theta}{h}\frac{\Pi}{\Sigma_0}, \tag{4}$$

θ étant un tirant d'eau équivalent défini par $\lambda = S_0/b$.

Cette relation montre que :

1° pour deux carènes de même flottaison, les coefficients de masse induite sont proportionnels aux aires des maîtres couples immergés;

2° pour une carène donnée, le coefficient de masse induite est inversement proportionnel à la profondeur d'eau : $\mu h = \text{Cte}$.

A titre d'application, on a calculé la masse ajoutée d'une maquette

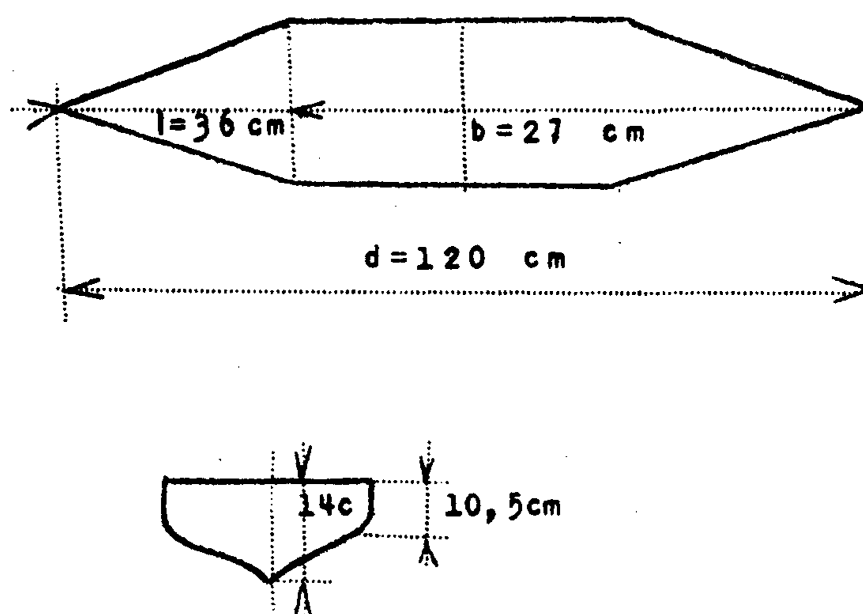


Fig. 2.

représentant une carène de chalutier, qui peut être schématisée approximativement par la forme indiquée sur la figure 2. Pour celle-ci, qui est du type étudié ci-dessus, on trouve

$$\mu = \frac{2}{\pi}\frac{\theta}{h}\gamma\psi(\delta), \tag{5}$$

où γ et $\psi(\delta)$ sont définis dans [1], avec ici :

$$\theta = 12{,}7\ \text{cm}, \qquad \delta = 0{,}32, \qquad \psi(\delta) = 1{,}05, \qquad \gamma = 0{,}375.$$

Toutefois la maquette présente un fort renflement dans sa partie centrale, ce qui a conduit à adopter une pente fictive γ' de la carène respectant la loi de variation des aires des couples, et égale à $\gamma' = 0{,}57$.

On obtient dans ces conditions

$$\mu h = 4{,}81$$

(au lieu de $\mu h = 3{,}17$ avec $\gamma = 0{,}375$).

Avec la même maquette, on a procédé à un contrôle expérimental de ces résultats en déterminant la masse ajoutée du navire oscillant suivant son axe, celui-ci étant amarré au moyen de ressorts axiaux fixés à chaque

extrémité. La mesure de la période T permet d'obtenir la masse ajoutée par

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{M+m}{2C}},$$

C, coefficient d'élasticité des ressorts.

Les valeurs obtenues pour μ, et pour μh, sont données dans le tableau suivant :

h (cm).	T (s).	μ.	μh.
16	6,70	0,330	5,28
17	6,70	0,330	5,61
20	6,53	0,265	5,30
25	6,37	0,205	5,14
40	6,23	0,155	6,20

$$\mu h_{\text{moyen}} = 5,50$$

On voit que la valeur moyenne observée, de l'ordre de 5,5, est plus élevée que la valeur théorique 4,8. L'écart peut s'expliquer du fait que :

a. la carène réelle n'est pas amphidrome;

b. la maquette était placée à 25 cm d'une paroi verticale dont l'influence n'a pu être chiffrée.

On notera la vérification satisfaisante, au degré de précision permis par la technique des essais, de la loi $\mu h =$ Cte.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) J. SOMMET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4280.

(2) J. SOMMET, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 415.

(Société Grenobloise d'Études et d'Applications hydrauliques, Laboratoire de Mécanique des fluides de l'Université de Grenoble.)

BALISTIQUE INTÉRIEURE. — *Évaluation de la pression du choc initiateur d'une détonation.* Note (*) de M. **Claude Fauquignon**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans le processus d'initiation de la détonation par choc, les caractéristiques du choc varient de façon continue dans la zone de pré-amorçage. Une méthode a été mise au point pour évaluer la pression dans cette zone.

1. *Problème.* — Lorsqu'un corps inerte est interposé entre deux cartouches d'explosifs, l'une amorcée normalement dite initiatrice, l'autre non amorcée dite réceptrice, la détonation n'apparaît dans cette dernière qu'à une certaine distance du corps inerte ([1]), ([2]). Dans la zone de pré-amorçage ainsi définie, les caractéristiques du choc transmis varient jusqu'à atteindre les valeurs de Chapman-Jouguet (C. J.) correspondant au régime de détonation stable. Une méthode a été mise au point pour évaluer les pressions en différents points de la zone de pré-amorçage.

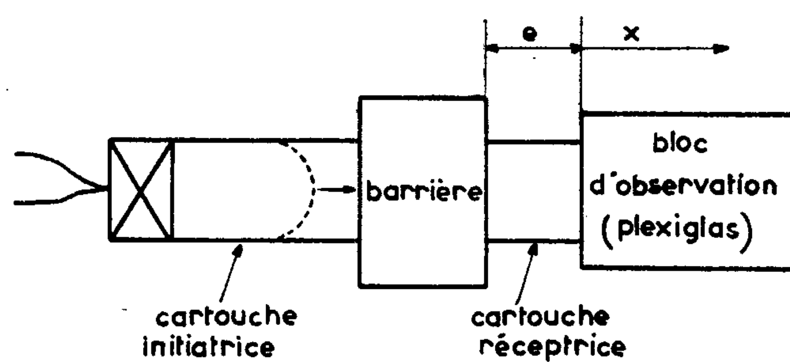


Fig. 1.

2. *Dispositif expérimental* (*fig.* 1). — La cartouche réceptrice est choisie de longueur inférieure à la distance de réamorçage. L'onde de choc d'amorçage est transmise, à sa sortie du récepteur, à un bloc de plexiglas transparent où elle est étudiée par une caméra à miroir tournant. L'enregistrement obtenu permet de construire son diagramme de marche (x, t).

3. *Mesure de la pression dans le plexiglas et profil de l'onde.* — Le diagramme de marche dans le plexiglas est divisé en droites élémentaires correspondant à des régions de vitesse et de pression constantes qu'il est possible d'évaluer, connaissant l'équation d'état du plexiglas ([3]), ([4]).

Ces régions sont séparées dans le plan (x, t) par des ondes de détente de vitesse $u + a$, construites à partir des points de changement de pente. Enfin, l'intersection des droites de pente $u + a$ avec l'interface récepteur-plexiglas, animée de la vitesse u, permet de déterminer le profil des pressions reçues à l'interface. Ces constructions ont été faites pour différentes abscisses e de la zone de pré-amorçage.

Il est possible, moyennant certaines hypothèses, de remonter ainsi au profil de l'onde d'amorçage et nous nous proposons de revenir ultérieu-

rement sur les particularités rencontrées à cette occasion. La figure 2 donne une estimation des pressions ainsi rencontrées pour $e = 12$ mm.

4. *Mesure de la pression maximale dans l'explosif récepteur.* — La condition d'égalité des vitesses matérielles et des pressions de chaque côté de l'interface est réalisée par une détente dans l'explosif récepteur. Le plexiglas

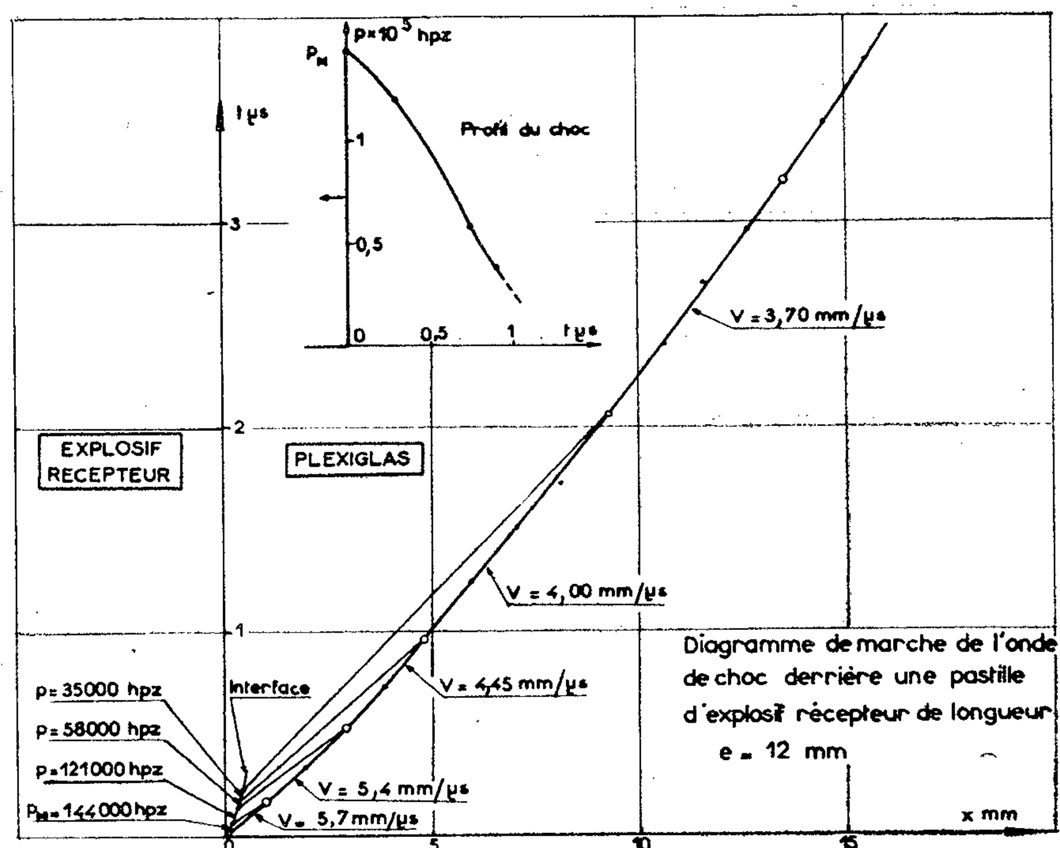


Fig. 2.

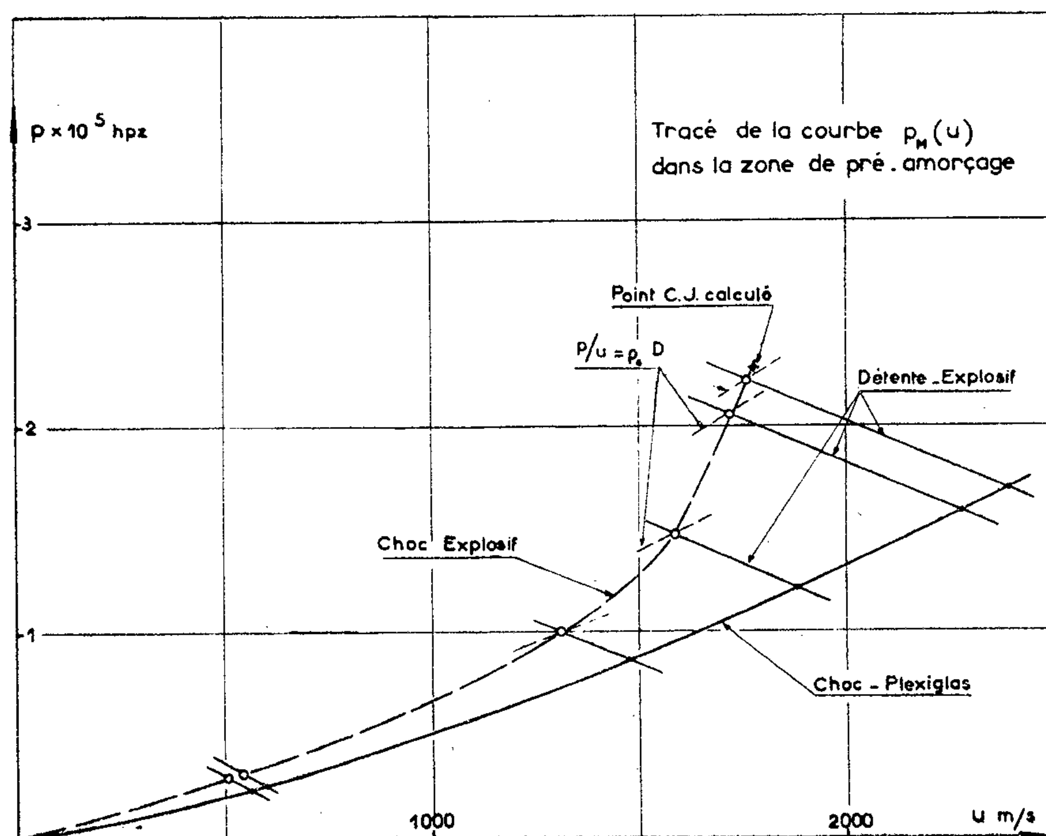


Fig. 3.

et l'explosif étant proches de l'adaptation, la détente réfléchie sera faible et l'on peut admettre sans trop d'erreur que la courbe de détente établie pour les gaz brûlés en régime de détonation stable est valable dans la zone de pré-amorçage.

La polaire $p(u)$ du choc dans l'explosif est construite point par point selon le schéma suivant :

— soit p_M la pression maximale mesurée à l'interface à l'abscisse e de

la zone de pré-amorçage et u_M la vitesse matérielle correspondante sur la polaire de choc du plexiglas;

— l'intensité du choc correspondant dans l'explosif est représentée dans le plan (p, u) par l'intersection de la courbe de détente passant par le point p_M, u_M avec la droite $p = \rho_0 Du$ (équation de conservation des

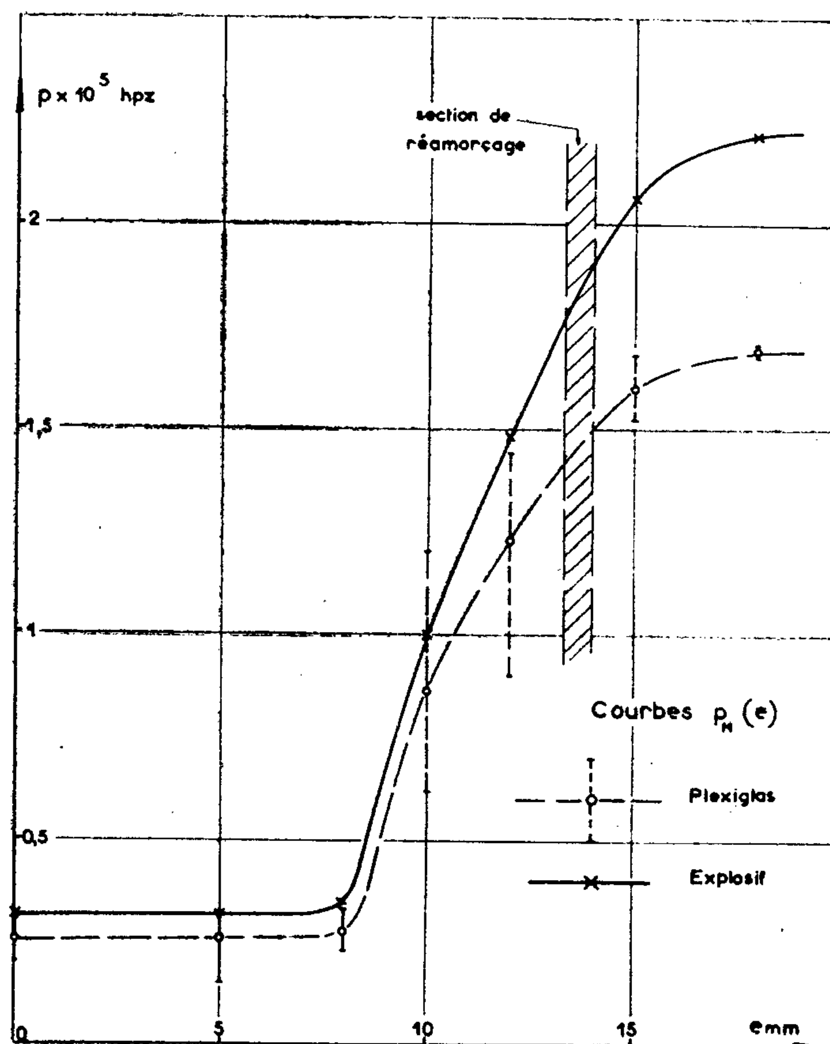


Fig. 4.

quantités de mouvement) où ρ_0 est la densité de chargement de l'explosif et D la vitesse du choc dans l'explosif à l'abscisse *e* mesurée par la méthode des sondes électriques axiales (2) (*fig.* 3).

Il y a lieu de noter que la courbe obtenue passe par le point C-J calculé par ailleurs [explosif D (5)].

5. *Résultats.* — Le calcul de la pression maximale a été fait en six abscisses *e*, les dernières étant au-delà de la section de réamorçage, le régime stationnaire n'étant cependant pas encore établi (*fig.* 4). La pression, d'abord à peu près constante, croît ensuite rapidement; à la section de réamorçage elle vaut les 8/10e de la pression théorique C-J.

L'allure de la courbe peut s'expliquer sans doute par le caractère exponentiel des lois qui, généralement, régissent les vitesses des réactions chimiques.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) J. Berger, J. Favier et C. Fauquignon, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1305.

(2) J. Favier et C. Fauquignon, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1291.

(3) J. Dapoigny, J. Kieffer et B. Vodar, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1501.

(4) J. S. Buchanan, H. J. James et G. W. Teagne, *Phil. Mag.*, 36, n° 3, 1958, p. 1432-1448.

(5) J. Berger, J. Favier et Y. Nault, *Ann. Phys.*, 5, nos 7 et 8, juillet-août 1960, p. 771.

CONSTRUCTION NAVALE. — *Le lancement du paquebot* France.

Note (*) de M. **Alfred Lafont**, présentée par M. Roger Brard.

Le lancement d'un navire est une opération délicate, faisant intervenir de nombreux phénomènes de mécanique et d'hydrodynamique. Celui de *France* était rendu particulièrement difficile par le poids et les dimensions du navire et par la configuration de la côte et des fonds. La présente Note résume les problèmes rencontrés et les solutions qui leur ont été données.

1. Le paquebot *France* a été lancé à Saint-Nazaire le 11 mai 1960, à 16 h 15, sur la cale où avait été construit le paquebot *Normandie* lancé lui-même en octobre 1932.

Comme l'indique le tableau ci-dessous, le degré d'avancement de *France* au moment du lancement était beaucoup plus poussé que celui de *Normandie*.

	Normandie.	*France.*
Coque armée	25 705	25 341
Appareil moteur	150	3 611
Poids du navire	25 855	29 952
Poids étrangers	920	373
Poids du ber	1 300	925
Poids total	28 075	31 250

2. Une étude préliminaire du lancement fut faite par le calcul. Pour des raisons de sécurité, on admit un poids de 33 575 t. On adopta, pour le coefficient de frottement du ber sur le chemin de glissement, une valeur au départ $f_0 = 0{,}034$, et une valeur en marche $f = 0{,}017$. La résistance hydrodynamique est de la forme

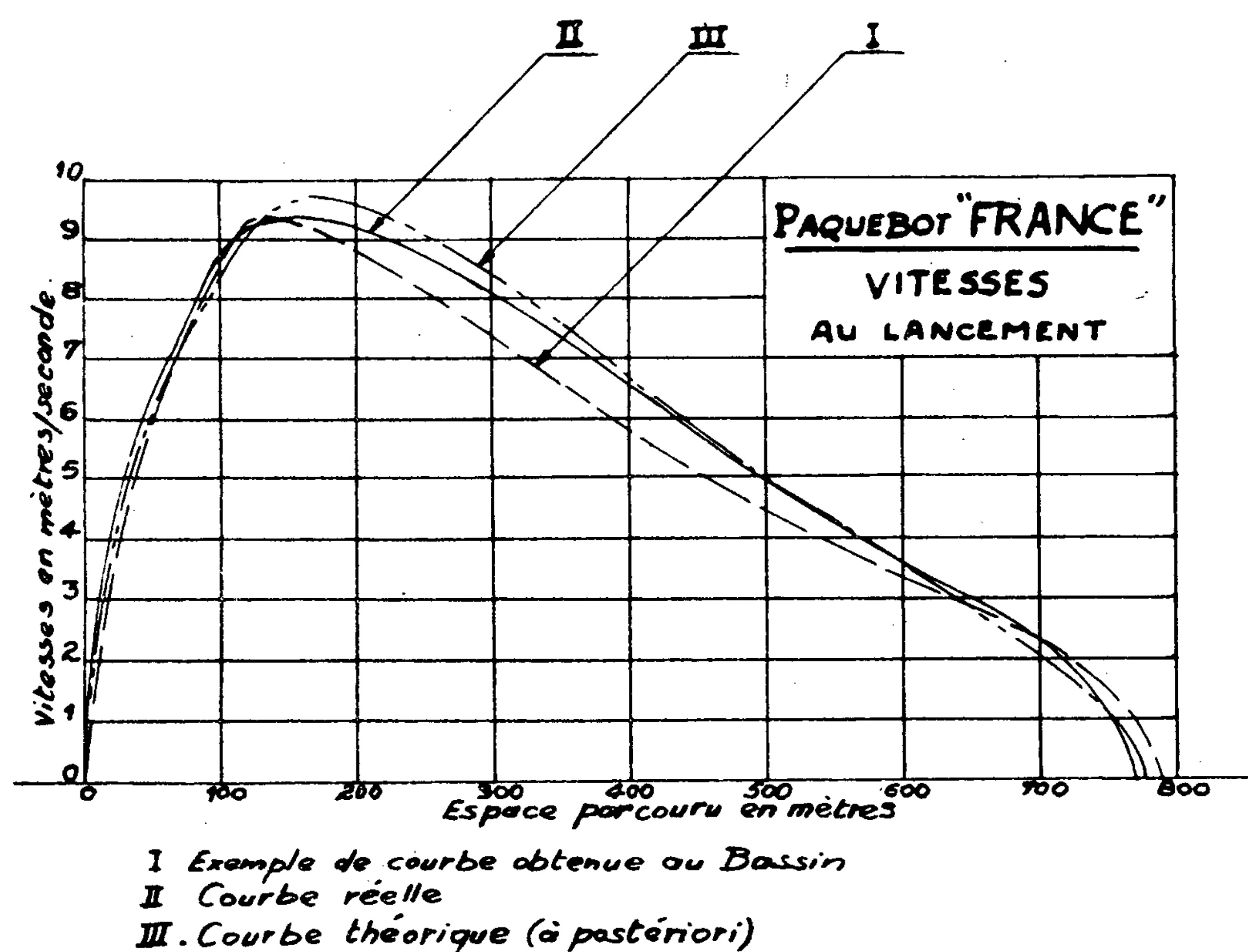
$$R = k\rho W^{\frac{2}{3}} V^2 = k.\rho g W \frac{V^2}{gW^{\frac{1}{3}}},$$

ρ étant la masse spécifique de l'eau; g, l'accélération de la pesanteur; W, le volume immergé; V, la vitesse et k un coefficient de dimension nulle, mais variable avec W, avec l'assiette du navire, et avec l'accélération dV/dt. Dans ce calcul préliminaire, on prit pour k, d'après des lancements antérieurs, une valeur constante et égale à $10{,}5 . 10^{-2}$. On obtint ainsi des résultats qui permirent de définir des conditions d'expérimentation sur modèle.

Pour l'exécution de ces derniers, on réalisa au Bassin des Carènes de Paris un modèle à l'échelle 1/100e du navire, de la cale, de la côte et des fonds environnants. Ils furent effectués pour diverses vitesses encadrant la vitesse probable au moment du pivotement. Ils montrèrent que R est pratiquement constant pendant le pivotement et sur 150 m de parcours libre, donc que k commence par croître, puis a tendance à décroître (*voir*, à titre d'exemple, la courbe I sur la figure ci-après). Ils montrèrent aussi que le

pivotement commencerait après 177 m de parcours sur cale et s'achèverait après 338 m; et que, pour un tirant d'eau maximal en flottaison libre de 7,75 m, l'immersion maximale de l'arrière pourrait atteindre 11,95 m. Cela conduisit à draguer à —10,60 m une cuvette à la sortie de cale. On constata, de plus, que, sous l'effet des interactions avec les fonds et la côte, le navire abandonné à lui-même infléchirait sa course vers l'axe de l'estuaire et risquerait ainsi de passer sur un haut-fond rocheux ne laissant à pleine mer qu'un tirant d'eau disponible de 8,30 pour une hauteur de marée de 5,50 m.

Les incertitudes sur la marée locale ont paru trop grandes pour que ce



risque fût admis. Il fut donc décidé de laisser le navire libre sur 560 m de parcours, de façon qu'il se dégage complètement de la cuvette, puis de le freiner et de l'arrêter avant qu'il n'ait accompli 790 m. Pour le freinage et l'arrêt, on recourut au frottement de paquets de chaînes sur le sol sablonneux en abord de la cale. Ces paquets de chaînes, d'un poids total de 150 t, furent répartis à raison de deux par bord. Chacun d'eux était lié à la coque par un filin d'acier amarré sur la plage avant, mais élongé le long de la coque de l'avant à l'arrière au moyen de bosses cassantes permettant une mise en tension progressive.

3. Parmi les précautions prises pour assurer le succès de l'opération, il convient de citer les suivantes :

— étude expérimentale du coefficient de frottement sur les chemins de glissement au départ et en marche (en marche, f est proportionnel à l'inverse de la racine carrée de la pression sur le chemin de glissement, laquelle était de 2,628 kg/cm^2);

— étude du coefficient de frottement μ des paquets de chaînes sur le sol en abord de la cale (pour parfaire la progressivité de la mise en tension

des filins, on décida de faire frotter les chaînes au départ sur des tôles);

— vérification des propriétés mécaniques des filins et des bosses cassantes;

— mise en place sur la plage avant, d'un dispositif permettant de larguer les filins sous tension (pour le cas où l'un d'eux viendrait à se rompre et créerait ainsi une dissymétrie dans l'effort de freinage et aussi pour le cas où le navire risquerait de s'arrêter sur une trop courte longueur);

— exécution sur modèle d'essais avec vent traversier de 30 nœuds.

4. Le ber de lancement comportait plusieurs dispositions originales :

— à l'arrière, sur 50 m de chaque bord, il a été constitué de caissons étanches, en tôleries, soudés à la coque, servant à transmettre le poids aux plateaux de lancement et créant une flottabilité de 940 t destinée à hâter l'instant de pivotement et à diminuer l'enfoncement de l'arrière au cours de ce dernier;

— à l'avant, interposition entre les plateaux du ber et sa charpente métallique de deux massifs de bois dur, de 52 cm de hauteur et 12 m de longueur seulement (un par bord) suffisant à assurer la répartition de l'effort au pivotement. Celui-ci a atteint 8130 t. L'examen du ber après lancement a montré qu'il était intact.

5. Les moyens de retenue nécessaires, après abattage des tins et accores de construction, étaient au nombre de trois, chacun devant suffire :

— sept clés de chaque bord, arc-boutées entre le ber et la cale;

— deux tôles de retenue, en tête du ber, et le reliant au massif de béton de tête de cale;

— presses hydrauliques (trois de chaque bord) commandant des linguets se rabattant par suppression de la pression (force de retenue totale des presses : 2 000 t).

Les moyens de retenue ont été libérés dans l'ordre ci-dessus. Le navire s'est mis en mouvement immédiatement après le rabattement des linguets, sans que les vérins hydrauliques prévus aient été mis en fonction. L'effort moteur dû au poids était alors de 687 t, déduction faite du frottement au départ. En marche, il est passé à 1374 t.

Au cours du lancement, les chaînes sont entrées en action après un parcours de 560 m et le navire s'est arrêté à 755 m. La courbe II de la figure fait connaître la vitesse mesurée en fonction de l'espace parcouru. La vitesse maximale est de 9,30 m/s; elle a été atteinte au bout de 250 m de course. La courbe III est une courbe théorique *a posteriori* qui correspond aux valeurs suivantes des paramètres :

	k.	f.	μ.
Du départ au pivotement.........	$5,8.10^{-2}$	0,015	-
Pendant le pivotement...........	6,8 »	0,015	-
En flottaison libre...............	8,7 »	-	-
Pendant le freinage..............	8,7 »	-	0,45

(*) Séance du 27 juin 1960.

RELATIVITÉ. — *Les équations approchées d'une généralisation de la théorie du champ unifié d'Einstein-Schrödinger.* Note (*) de M. **Nguyen Phong Chau**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Pour élargir le cadre de la théorie du champ unifié d'Einstein-Schrödinger afin de pouvoir surmonter certaines difficultés rencontrées par cette théorie, nous proposons d'adopter le principe variationnel

$$\delta \int \mathcal{A}\, d\tau = 0 \tag{1}$$

avec le lagrangien suivant :

$$\mathcal{A} = \mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1 + 2\sigma^\mu \sqrt{-g}\, L_\mu,$$

$$\mathcal{L}_0 = K_{\mu\nu}\mathcal{G}^{\mu\nu}, \qquad \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial g^{\mu\nu}} = -\sqrt{-g}\, T_{\mu\nu},$$

$$K_{\mu\nu} = W_{\mu\nu} + rQ_{\mu\nu} + p(\partial_\mu \Gamma_\nu - \partial_\nu \Gamma_\mu) + q\Gamma_\mu \Gamma_\nu,$$

$W_{\mu\nu} = W^\rho{}_{\mu\nu\rho}$ et $Q_{\mu\nu} = W^\rho{}_{\rho\mu\nu}$ étant deux contractions du tenseur de courbure $W^\rho{}_{\mu\nu\sigma}$ formé avec une connexion $L^\rho_{\mu\nu}$ de torsion nulle $L_\mu = 0$, $2\sigma^\mu$ étant le multiplicateur de Lagrange introduit par la condition $L_\mu = 0$, Γ_μ un vecteur indépendant de $L^\rho_{\mu\nu}$, $\mathcal{L}_1$ une fonction de $g^{\mu\nu}$ seul, p, q, r des constantes.

Par variations de $L^\rho_{\mu\nu}$, Γ_ρ et de $\mathcal{G}^{\mu\nu}$ on obtient les équations

$$D_\rho \mathcal{G}^{\underset{+-}{\mu\nu}} = -\frac{2}{3}\delta^\mu_\rho \mathcal{F}^\nu + \frac{2}{3} r(\delta^\mu_\rho \mathcal{F}^\nu + \delta^\nu_\rho \mathcal{F}^\mu), \tag{2}$$

$$p\mathcal{F}^\nu + q\mathcal{G}^{\underset{-}{\nu\sigma}}\Gamma_\sigma = 0, \qquad \mathcal{F}^\nu = \partial_\sigma \mathcal{G}^{\underset{\vee}{\nu\sigma}}, \qquad f^\nu \sqrt{-g} = \mathcal{F}^\nu, \tag{3}$$

$$W_{\mu\nu} + rQ_{\mu\nu} + p(\partial_\mu \Gamma_\nu - \partial_\nu \Gamma_\mu) + q\Gamma_\mu \Gamma_\nu = T_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} T \quad (^1), \tag{4}$$

$$T = T_{\mu\nu} g^{\mu\nu}.$$

Définissant une nouvelle connexion $\Delta^\rho_{\mu\nu}$ par

$$L^\rho_{\mu\nu} = \Delta^\rho_{\mu\nu} + \delta^\rho_\mu A_\nu + \delta^\rho_\nu B_\mu + g_{\mu\nu} C^\rho, \tag{5}$$

$$\begin{cases} A_\rho = \left(\frac{1}{2} - \frac{r}{3}\right) f_\rho + \frac{r}{3} f_{\bar\rho} - \frac{1}{2} f_{\bar{\bar\rho}}, \\ B_\rho = -\left(\frac{1}{6} + \frac{r}{3}\right) f_\rho + \left(\frac{1}{3} - \frac{r}{3}\right) f_{\bar\rho} + \frac{1}{2} f_{\bar{\bar\rho}}, \qquad C_\rho = -\frac{1}{2}(f_\rho + f_{\bar\rho}) + r f_\rho \end{cases} \tag{6}$$

(les indices étant élevés et abaissés par $\gamma_{\mu\nu} = g_{\underset{-}{\mu\nu}}$ on pose $f_{\bar\rho} = g_{\underset{\vee}{\rho\sigma}} f^\sigma = \varphi_{\rho\sigma} f^\sigma$) on peut écrire (2) sous la forme (7) ; étant la dérivée covariante formée avec les $\Delta^\rho_{\mu\nu}$

$$\mathcal{G}^{\underset{+-}{\mu\nu}}{}_{;\rho} = 0. \tag{7}$$

Nous nous proposons maintenant d'expliciter les équations approchées au deuxième ordre en prenant $\varphi_{\alpha\beta}$ comme infiniment petit principal. Posons

$$\Delta^\rho_{\mu\nu} = \left\{ {\rho \atop \mu\nu} \right\} + \Delta^\rho_{\underset{\vee}{\mu\nu}} + v^\rho_{\mu\nu}$$

et soit $G^{\rho}{}_{\alpha\beta\sigma}$, $G_{\alpha\beta}$, ∇_{ρ} le tenseur de courbure, de Ricci, la dérivation covariante formée avec les symboles de Christoffel $\left\{ {\rho \atop \mu\nu} \right\}$ des $\gamma_{\alpha\beta}$ on sait que

(9) $$\nu^{\rho}_{\mu\nu} = \gamma^{\rho\sigma}\left(\varphi_{\mu\lambda}\,\underset{\vee}{\Delta^{\lambda}_{\sigma\nu}} + \varphi_{\nu\lambda}\,\Delta^{\lambda}_{\sigma\mu}\right)$$ (2)

et au second ordre

(10) $$\underset{\vee}{\Delta^{\rho}_{\mu\nu}} = \gamma^{\rho\sigma}\left(-\frac{1}{2}\varphi_{\mu\nu\sigma} + \nabla_{\sigma}\varphi_{\mu\nu}\right) \quad (^3), \qquad \varphi_{\mu\nu\rho} = \nabla_{\mu}\varphi_{\nu\rho} + \nabla_{\nu}\varphi_{\rho\mu} + \nabla_{\rho}\varphi_{\mu\nu}$$

Portant les valeurs (10) dans (9) puis (5) utilisant (6) on déduit $L^{\rho}_{\mu\nu}$ au second ordre. En posant

$$F_{\mu\nu} = \nabla_{\mu}f_{\nu} - \nabla_{\nu}f_{\mu},$$

(11) $$L_{\mu\nu} = \square\varphi_{\mu\nu} + G^{\rho\sigma}{}_{\mu\nu}\varphi_{\rho\sigma} + G^{\tau}{}_{\nu}\varphi_{\mu\tau} + G^{\tau}{}_{\mu}\varphi_{\tau\nu},$$

on aboutit aux équations approchées suivantes :

(12) $$pf_{\nu} + q\Gamma_{\nu} = 0,$$

(13) $$L_{\mu\nu} - \frac{4}{3}rF_{\mu\nu} + \frac{4}{3}r^{2}(\nabla_{\mu}f_{\bar{\nu}} - \nabla_{\nu}f_{\bar{\mu}}) + 2p(\nabla_{\mu}\Gamma_{\nu} - \nabla_{\nu}\Gamma_{\mu}) = 2\overset{2}{T}_{\mu\nu} - \varphi_{\mu\nu}\overset{1}{T},$$

(14) $$\begin{aligned}\overset{2}{W}_{\underline{\mu\nu}} - \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}\left(\overset{2}{W}_{\rho\sigma}\gamma^{\rho\sigma}\right) = G_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}G &- \left[\frac{1}{2}(\varphi_{\mu}{}^{\lambda}L_{\nu\lambda} + \varphi_{\nu}{}^{\lambda}L_{\mu\lambda}) - \frac{3}{4}\gamma_{\mu\nu}\varphi_{\rho\sigma}L^{\rho\sigma}\right] \\ &- \frac{1}{2}\left[(G^{\rho\sigma}{}_{\lambda\nu}\varphi_{\mu}{}^{\lambda} + G^{\rho\sigma}{}_{\lambda\mu}\varphi_{\nu}{}^{\lambda})\varphi_{\rho\sigma} + \frac{3}{2}\gamma_{\mu\nu}G^{\rho\sigma}{}_{\lambda\tau}\varphi_{\rho\sigma}\varphi^{\lambda\tau}\right] \\ &- \frac{1}{2}\left[(G^{\tau}{}_{\nu}\varphi_{\mu}{}^{\lambda} + G^{\tau}{}_{\mu}\varphi_{\nu}{}^{\lambda})\varphi_{\lambda\tau} + 2\gamma_{\mu\nu}G^{\tau}{}_{\sigma}\varphi^{\lambda\sigma}\varphi_{\lambda\tau}\right] \\ &- \left(\nabla_{\rho}\varphi_{\mu}{}^{\lambda}\nabla_{\lambda}\varphi_{\nu}{}^{\rho} - \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}\nabla_{\rho}\varphi_{\alpha\beta}\nabla^{\rho}\varphi^{\alpha\beta}\right) \\ &- \frac{1}{4}\left[\nabla_{\mu}\nabla_{\nu}(\varphi_{\rho\sigma}\varphi^{\rho\sigma}) - \frac{1}{6}\gamma_{\mu\nu}\varphi_{\alpha\beta\gamma}\varphi^{\alpha\beta\gamma} + \varphi_{\mu\rho\lambda}\varphi_{\nu}{}^{\rho\lambda}\right] \\ &- \left[\frac{1}{6}(1-2r)^{2} + \frac{1}{3}\right]\left(f_{\mu}f_{\nu} - \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}f_{\rho}f^{\rho}\right) + \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}\nabla_{\rho}f^{\bar{\rho}} \\ &- \frac{1}{2}\left[\varphi_{\mu}{}^{\lambda}(\nabla_{\lambda}f_{\nu} + \nabla_{\nu}f_{\lambda}) + \varphi_{\nu}{}^{\lambda}(\nabla_{\lambda}f_{\mu} + \nabla_{\mu}f_{\lambda})\right],\end{aligned}$$

$\overset{p}{T}_{\alpha\beta}$ désignant la valeur de $T_{\alpha\beta}$ au $p^{\text{ième}}$ ordre.

Or au deuxième ordre, (4) donne :

(15) $$\overset{2}{W}_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}\left(\overset{2}{W}_{\rho\sigma}\gamma^{\rho\sigma}\right) = -q\left(\Gamma_{\mu}\Gamma_{\nu} - \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}\Gamma_{\rho}\Gamma^{\rho}\right) + \overset{2}{T}_{\underline{\mu\nu}} - \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}\left(\overset{2}{T}_{\rho\sigma}\gamma^{\rho\sigma} - \overset{2}{T}\right).$$

Les équations (13) ne se réduisent, dans l'hypothèse d'un champ de gravitation négligeable, aux équations de Maxwell

(16) $$\partial^{\gamma}\partial_{\gamma}\varphi_{\mu\nu} + \partial_{\mu}f_{\nu} - \partial_{\nu}f_{\mu} = 0$$

de la Relativité restreinte que si l'on choisit $(3p^{2}/2q) + r = -3/4$. Dans ce cas $\varphi_{\mu\nu}$ peut être interprété d'une façon satisfaisante comme champ électromagnétique. Le système (15) avec les valeurs (14) s'écrit

(17) $$S_{\mu\nu} \equiv G_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}G = -E_{\mu\nu},$$

$S_{\mu\nu} + E_{\mu\nu}$ est un tenseur d'impulsion-énergie, conservatif, qui peut être considéré comme somme de quatre termes représentant respectivement l'impulsion-énergie gravitationnelle, d'interaction des deux champs, et électromagnétique, le quatrième dépend de $T_{\alpha\beta}$ dont la forme n'est pas précisée jusqu'ici, mais qui devait être supprimé si l'on veut se conformer strictement aux principes de la théorie d'Einstein-Schrödinger.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) On peut arriver aux mêmes équations en partant d'une connexion $\Gamma^{\rho}_{\mu\nu}$ quelconque $\Gamma_{\rho} \neq 0$ (*Comptes rendus* 250, 1960, p. 3125).

(2) M. A. Tonnelat, *La théorie du champ unifié et quelques-uns de ses développements*; Gauthier-Villars, Paris, 1955.

(3) M. A. Tonnelat, *Nuovo-Cimento* 10e série, 3, 1956, p. 902.

RELATIVITÉ. — *Le théorème des courants dans la théorie d'Einstein-Schrödinger.* Note (*) de M. **Huyen-Dang-Vu**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans la théorie unitaire d'Einstein-Schrödinger le tenseur impulsion-énergie d'un système est donné par (1)

$$\theta^{\sigma}_{\mu,\sigma} = 0, \tag{1}$$

$$\theta^{\sigma}_{\mu} = \mathcal{K}^{\sigma\rho}_{\mu}{}_{,\rho} + \frac{2}{3}\left[\mathfrak{g}^{\overset{\sigma\rho}{\vee}}\Gamma_{\mu} + \left(\delta^{\sigma}_{\mu}\mathfrak{g}^{\overset{\rho\alpha}{\vee}} - \delta^{\rho}_{\mu}\mathfrak{g}^{\overset{\sigma\alpha}{\vee}}\right)\right]_{,\rho}, \tag{2}$$

avec

$$\mathcal{K}^{\sigma\rho}_{\mu} = \frac{1}{2}\left(\mathfrak{g}^{\sigma\nu}L^{\rho}_{\mu\nu} - \mathfrak{g}^{\sigma\rho}L^{\lambda}_{\mu\lambda} + \mathfrak{g}^{\nu\sigma}L^{\rho}_{\nu\mu} - \delta^{\sigma}_{\mu}\mathfrak{g}^{\alpha\beta}L^{\rho}_{\alpha\beta} + \delta^{\sigma}_{\mu}\mathfrak{g}^{\alpha\rho}L^{\alpha}_{\alpha\lambda} - \delta^{\rho}_{\mu}\mathfrak{g}^{\alpha\sigma}L^{\lambda}_{\alpha\lambda}\right), \tag{3}$$

dans lequel

$$L^{\rho}_{\mu\nu} = \Gamma^{\rho}_{\mu\nu} + \frac{2}{3}\delta^{\rho}_{\mu}\Gamma_{\nu}. \tag{4}$$

L'équation (1) montre qu'on peut écrire :

$$\theta^{\sigma}_{\mu} = \mathcal{H}^{\sigma\rho}_{\mu}{}_{,\rho} \tag{5}$$

où $\mathcal{H}^{\sigma\rho}_{\mu}$ est antisymétrique en σ et ρ. Or le crochet du second membre de (2) est déjà antisymétrique en σ et ρ. D'autre part si l'on ajoute et retranche dans $\mathcal{K}^{\sigma\rho}_{\mu}$ le terme suivant :

$$\frac{1}{2}\left(\mathfrak{g}^{\rho\sigma}L^{\lambda}_{\mu\lambda} - \mathfrak{g}^{\rho\nu}L^{\sigma}_{\mu\nu} + \delta^{\rho}_{\mu}\mathfrak{g}^{\alpha\beta}L^{\sigma}_{\alpha\beta}\right), \tag{6}$$

on obtient

$$\begin{aligned}\mathcal{K}^{\sigma\rho}_{\mu} = {} & \frac{1}{2}\left(\mathfrak{g}^{\rho\nu}L^{\sigma}_{\mu\nu} + \mathfrak{g}^{\nu\sigma}L^{\rho}_{\nu\mu} - \mathfrak{g}^{\rho\sigma}L^{\lambda}_{\mu\lambda} - \delta^{\rho}_{\mu}\mathfrak{g}^{\alpha\beta}L^{\sigma}_{\alpha\beta}\right) \\ & + \frac{1}{2}\left(\mathfrak{g}^{\sigma\nu}L^{\rho}_{\mu\nu} - \mathfrak{g}^{\rho\nu}L^{\sigma}_{\mu\nu}\right) - \mathfrak{g}^{\overset{\sigma\rho}{\vee}}L^{\lambda}_{\mu\lambda} + \frac{1}{2}\left(\delta^{\sigma}_{\mu}\mathfrak{g}^{\alpha\rho} - \delta^{\rho}_{\mu}\mathfrak{g}^{\alpha\sigma}\right)L^{\lambda}_{\alpha\lambda} + \frac{1}{2}\mathfrak{g}^{\alpha\beta}\left(\delta^{\rho}_{\mu}L^{\sigma}_{\alpha\beta} - \delta^{\sigma}_{\mu}L^{\rho}_{\alpha\beta}\right).\end{aligned} \tag{7}$$

Compte tenu des relations

$$\left\{\begin{aligned} & g^{\rho\sigma}{}_{,\mu} + g^{\nu\sigma}L^{\rho}_{\nu\mu} + g^{\rho\nu}L^{\sigma}_{\mu\nu} = 0, \\ & g^{\lambda\sigma}{}_{,\lambda} + g^{\alpha\sigma}L^{\lambda}_{\alpha\lambda} + g^{\alpha\beta}L^{\sigma}_{\alpha\beta} = 0, \\ & \sqrt{-g}\,L^{\lambda}_{\mu\lambda} - \sqrt{-g}_{,\mu} = 0,\end{aligned}\right. \tag{8}$$

le premier terme de (7) s'écrit

$$\frac{1}{2}\left[\delta^{\rho}_{\mu}\mathfrak{g}^{\lambda\sigma} - \delta^{\lambda}_{\mu}\mathfrak{g}^{\rho\sigma}\right]_{,\lambda}. \tag{9}$$

Le crochet de (9) est antisymétrique en λ et ρ par conséquent (9) ne donne aucune contribution dans θ^{σ}_{μ}, on peut donc l'enlever et l'on obtient une quantité qui est antisymétrique en σ et ρ. Mais il est clair que la quantité $\mathcal{H}^{\sigma\rho}_{4}$ ainsi obtenue n'est pas tensorielle dans la transformation du type suivant :

$$x'^{k} = f^{k}(x^{l}), \qquad x'^{4} = x^{4}. \tag{10}$$

Aussi l'équation (1) ne nous fournit pas le théorème des courants. Si nous remplaçons (8) dans les deux derniers termes de (7), ils s'écrivent

$$(11)\qquad \frac{1}{2}\left[\delta^{\sigma}_{\mu}(\sqrt{-g}.g^{\lambda\rho}{}_{,\lambda}+2g^{\alpha\rho}\sqrt{-g}_{,\alpha})-\delta^{\rho}_{\mu}(\sqrt{-g}.g^{\lambda\sigma}{}_{,\lambda}+2g^{\alpha\sigma}\sqrt{-g}_{,\alpha})\right],$$

d'où

$$(12)\qquad \mathfrak{H}^{\sigma\rho}_{\mu}=\frac{1}{2}\left[\mathfrak{g}^{\sigma\nu}\Gamma^{\rho}_{\mu\nu}-\mathfrak{g}^{\rho\nu}\Gamma^{\sigma}_{\mu\nu}\right]+\frac{1}{3}\left[\left(\delta^{\sigma}_{\mu}\mathfrak{g}^{\overset{\rho\alpha}{\vee}}-\delta^{\rho}_{\mu}\mathfrak{g}^{\overset{\sigma\alpha}{\vee}}\right)\Gamma_{\alpha}-3\,\mathfrak{g}^{\overset{\sigma\rho}{\vee}}\Gamma_{\mu}\right]$$
$$-\frac{1}{3}\left[\left(\delta^{\sigma}_{\mu}\mathfrak{g}^{\underset{-}{\rho\alpha}}-\delta^{\rho}_{\mu}\mathfrak{g}^{\underset{-}{\sigma\alpha}}\right)\Gamma_{\alpha}+3\,\mathfrak{g}^{\overset{\sigma\rho}{\vee}}\Gamma_{\underset{-}{\mu\hat{\lambda}}}\right]$$
$$+\frac{1}{2}\left[\delta^{\sigma}_{\mu}(\sqrt{-g}.g^{\lambda\rho}{}_{,\lambda}+2g^{\alpha\rho}\sqrt{-g}_{,\alpha})-\delta^{\rho}_{\mu}(\sqrt{-g}.g^{\lambda\sigma}{}_{,\lambda}+2g^{\alpha\rho}\sqrt{-g}_{,\alpha})\right].$$

S'il s'agit d'un espace de Riemann, le deuxième terme et le troisième terme disparaissent, tandis que le premier terme s'écrit

$$(13)\qquad \frac{1}{2}\sqrt{-g}\,(g_{\mu\alpha,\nu}-g_{\mu\nu,\alpha})\,g^{\sigma\nu}g^{\rho\alpha}.$$

Dans ce cas $\mathfrak{H}^{\sigma\rho}_{\mu}$ se réduit à l'expression $h^{\sigma\rho}_{\mu}$ de Møller ([2]). Par analogie avec la relativité générale nous remplaçons $\mathfrak{H}^{\sigma\rho}_{\mu}$ par le pseudo-tenseur suivant :

$$(14)\qquad \chi^{\sigma\rho}_{\mu}=(\mathfrak{g}^{\sigma\nu}\Gamma^{\rho}_{\mu\nu}-\mathfrak{g}^{\rho\nu}\Gamma^{\sigma}_{\mu\nu})+k\left[\left(\delta^{\sigma}_{\mu}\mathfrak{g}^{\overset{\rho\alpha}{\vee}}-\delta^{\rho}_{\mu}\mathfrak{g}^{\overset{\sigma\alpha}{\vee}}\right)\Gamma_{\alpha}+\mathfrak{g}^{\overset{\sigma\rho}{\vee}}\Gamma_{\mu}\right],$$

où k est une constante.

Le tenseur impulsion-énergie correspondant est :

$$(15)\qquad \tau^{\sigma}_{\mu}=(\mathfrak{g}^{\sigma\nu}\Gamma^{\rho}_{\mu\nu}-\mathfrak{g}^{\rho\nu}\Gamma^{\sigma}_{\mu\nu})_{,\rho}+k\left(\frac{1}{2}\delta^{\sigma}_{\mu}F_{\alpha\beta}\mathfrak{g}^{\overset{\alpha\beta}{\vee}}-F_{\mu\alpha}\mathfrak{g}^{\overset{\sigma\alpha}{\vee}}-\mathfrak{g}^{\overset{\sigma\alpha}{\vee}}{}_{,\mu}\Gamma_{\alpha}\right)$$

avec

$$(16)\qquad F_{\alpha\beta}=\Gamma_{\beta,\alpha}-\Gamma_{\alpha,\beta}.$$

Il est facile de vérifier que τ^{σ}_{4} est une densité tensorielle dans la transformation (10). La relation

$$(17)\qquad \tau^{\sigma}_{4,\sigma}=0$$

est donc le théorème de Poynting de la théorie.

(*) Séance du 27 juin 1960.

([1]) E. Schrödinger, *Proc. Roy. I. A.* 52 A, 1948, p. 1, et A. Papapétrou, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 1105.

([2]) C. Møller, *Ann. Phys.*, 4, 1958, p. 347.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Représentation d'un champ de radiation faible en Relativité générale et dans la théorie d'Einstein-Schrödinger.* Note (*) de M. **Achille Papapetrou**, présentée par M. Louis de Broglie.

Considérons un champ gravifique faible décrit par la densité contravariante $\mathfrak{G}^{\mu\nu}$ développée en série :

$$\mathfrak{G}^{\mu\nu} = \eta^{\mu\nu} + {}_1\mathfrak{G}^{\mu\nu} + {}_2\mathfrak{G}^{\mu\nu} + \ldots$$

Si l'on joint aux équations de champ de la relativité générale la condition isotherme, on a pour le terme ${}_1\mathfrak{G}^{\mu\nu}$ du premier ordre les équations

$$\text{(1)} \qquad \Box\, {}_1\mathfrak{G}^{\mu\nu} = 0, \qquad {}_1\mathfrak{G}^{\mu\nu}{}_{,\nu} = 0.$$

Nous allons déduire la forme générale de la solution, représentant des ondes gravifiques, du système des équations (1).

On arrivera au résultat cherché en suivant la méthode utilisée dans une Note antérieure [1] pour la discussion du problème correspondant dans la théorie de Maxwell. On trouve d'abord :

$$\text{(2)} \quad {}_1\mathfrak{G}^{\mu\nu} = \eta^{\mu\alpha}\eta^{\nu\beta} w_{(00),\alpha\beta} + \sum_i \left(\eta^{\mu\alpha} K^{\nu\beta}_{(i)} + \eta^{\nu\alpha} K^{\mu\beta}_{(i)}\right) w_{(0i),\alpha\beta} + \sum_{i,k} \left(K^{\mu\alpha}_{(i)} K^{\nu\beta}_{(k)} + K^{\nu\alpha}_{(i)} K^{\mu\beta}_{(k)}\right) w_{(ik),\alpha\beta},$$

les indices i, k prenant les valeurs 1, 2, 3 et $K^{\alpha\beta}_{(i)}$ étant les matrices antisymétriques définies par la relation (5) de la Note antérieure [1]. Les dix fonctions $w_{(\alpha\beta)}$ ($\alpha, \beta = 0, 1, 2, 3, \alpha \leqq \beta$) sont des fonctions d'ondes arbitraires :

$$\Box\, w_{(\alpha\beta)} = 0.$$

Le nombre de fonctions d'ondes indépendantes est plus petit : dans tous les termes qui contiennent $K^{\rho\sigma}_{(3)}$ on peut faire usage de l'identité (12) de la Note antérieure [1] et l'on arrive alors de nouveau à la formule (2), mais avec i, $k = 1$, 2 seulement. Le nombre des fonctions d'ondes indépendantes est donc égal à 6. Ici aussi la discussion plus détaillée montre qu'on peut considérer les six matrices définies par les relations (5) et (14) de la première Note. Le résultat final est l'expression (2), les indices de sommation i et k prenant deux quelconques des six valeurs 1, 2, …, 6.

Le nombre des fonctions d'ondes qui sont essentielles pour la description du champ de radiation gravifique est encore plus petit. On vérifie d'abord que les deux premiers termes du deuxième membre de (2) donnent, en première approximation, un tenseur de courbure $R_{\mu\nu\alpha\beta}$ nul. Il en résulte que ces termes peuvent être éliminés par une transformation de coordonnées, ce qui signifie que ces termes ne sont pas essentiels et par conséquent ne seront pas contenus dans la forme réduite de ${}_1\mathfrak{G}^{\mu\nu}$. Il est de plus possible d'éliminer encore une des trois fonctions d'ondes qui restent dans l'expression ainsi réduite de ${}_1\mathfrak{G}^{\mu\nu}$. On le démontre en prenant dans le dernier terme de (2) par exemple $i \leqq 3$ et $k = i + 3$.

On vérifie facilement que les composantes

$$_1\tilde{\mathfrak{G}}^{\mu\nu} = (K^{\mu\alpha}_{(i)} K^{\nu\beta}_{(i)} + K^{\mu\alpha}_{(i+3)} K^{\nu\beta}_{(i+3)})\, w_{,\alpha\beta}$$

conduisent à un tenseur de courbure nul. Il s'ensuit que la solution générale de (1) — qui représente un champ de radiation gravifique — dépend essentiellement de deux fonctions d'ondes arbitraires w et W : elle est donnée par

$$(3) \qquad _1\mathfrak{G}^{\mu\nu} = K^{\mu\alpha}_{(i)} K^{\nu\beta}_{(i)}\, w_{,\alpha\beta} + (K^{\mu\alpha}_{(i)} K^{\nu\beta}_{(i+3)} + K^{\nu\alpha}_{(i)} K^{\mu\beta}_{(i+3)})\, W_{,\alpha\beta}$$

avec $i = 1$ ou 2 ou 3.

Dans la théorie d'Einstein-Schrödinger on a en première approximation la densité tensorielle non symétrique $_1\mathfrak{G}^{\mu\nu}$ qu'on peut décomposer en parties symétrique et antisymétrique :

$$(4) \qquad _1\mathfrak{G}^{\mu\nu} = {}_1\mathfrak{G}^{\underline{\mu\nu}} + {}_1\mathfrak{G}^{\overset{\mu\nu}{\vee}}.$$

La partie symétrique satisfait ici aussi aux équations (1) et, par conséquent, sera donnée de nouveau par (3). Pour $_1\mathfrak{G}^{\overset{\mu\nu}{\vee}}$ on a dans le cas du système d'équations de champ « fort » :

$$(5) \qquad \Box\, {}_1\mathfrak{G}^{\overset{\mu\nu}{\vee}} = 0, \qquad {}_1\mathfrak{G}^{\overset{\mu\nu}{\vee}}{}_{,\nu} = 0.$$

On peut discuter le système d'équations (5) par la même méthode que le système (1). Le résultat final est le suivant. La solution générale de (5) (représentant un champ de radiation « électromagnétique ») dépend essentiellement de trois fonctions d'ondes indépendantes : elle est donnée par

$$(6) \qquad _1\mathfrak{G}^{\overset{\mu\nu}{\vee}} = \sum_i (\eta^{\mu\alpha} K^{\nu\beta}_{(i)} - \eta^{\nu\alpha} K^{\mu\beta}_{(i)})\, w_{(i),\alpha\beta} + \sum_{s=1}^{3} K^{\mu\nu}_{(s)}\, w_{,s},$$

l'indice i prenant deux quelconques des six valeurs 1, 2, ..., 6.

On remarquera encore que le champ de radiation gravifique général (en première approximation) dépend du même nombre de fonctions d'ondes indépendantes que le champ de radiation électromagnétique. Ceci correspond au résultat de la discussion formelle des ondes gravifiques planes obtenu par Einstein, selon lequel une onde plane gravifique se propageant dans une direction donnée possède aussi, comme l'onde électromagnétique correspondante, deux états de polarisation différents. Dans la théorie d'Einstein-Schrödinger le champ total donné par (4) contient $2 + 3 = 5$ fonctions d'ondes indépendantes : il y a une différence avec la théorie d'Einstein-Maxwell où le champ de radiation total (gravifique et électromagnétique) contient $2 + 2 = 4$ fonctions d'ondes indépendantes.

(*) Séance du 27 juin 1960.
(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4292.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Sur les propriétés diélectriques du sulfure de zinc en couches minces.* Note [1] de MM. **Roland Fuchshuber**, **Robert Guillien** et **Simon Roizen**, transmise par M. Louis Néel.

La préparation de condensateurs constitués par trois couches minces superposées devrait permettre la mesure des propriétés diélectriques du corps évaporé entre les deux armatures conductrices extérieures. Pour une mise au point de la méthode, des mesures ont été faites avec du sulfure de zinc.

Nous avons préparé, par évaporation thermique dans le vide, des condensateurs constitués par des couches superposées d'aluminium pour les armatures, et de sulfure de zinc comme diélectrique. Ces couches ont été déposées sur des lames porte-objets en verre ordinaire et à la température ambiante. Le ZnS pur, calciné, nous a été fourni par « Leuchtstoffwerk G. M. B. H. » de Heidelberg.

Notre appareillage à vide, en acier inoxydable, dont le dernier étage de pompage comporte une pompe à évaporation de titane, nous permet, actuellement, d'atteindre une pression de 10^{-7} mm Hg, mesurée avec une jauge Bayart-Alpert, et de conserver cette pression pendant les évaporations.

Il est possible de préparer successivement, pendant la même opération, six condensateurs, grâce à un support tournant portant les lames et les contacts et entraîné magnétiquement depuis l'extérieur. On peut ainsi commencer les mesures électriques immédiatement après la fabrication des condensateurs et dans le même vide.

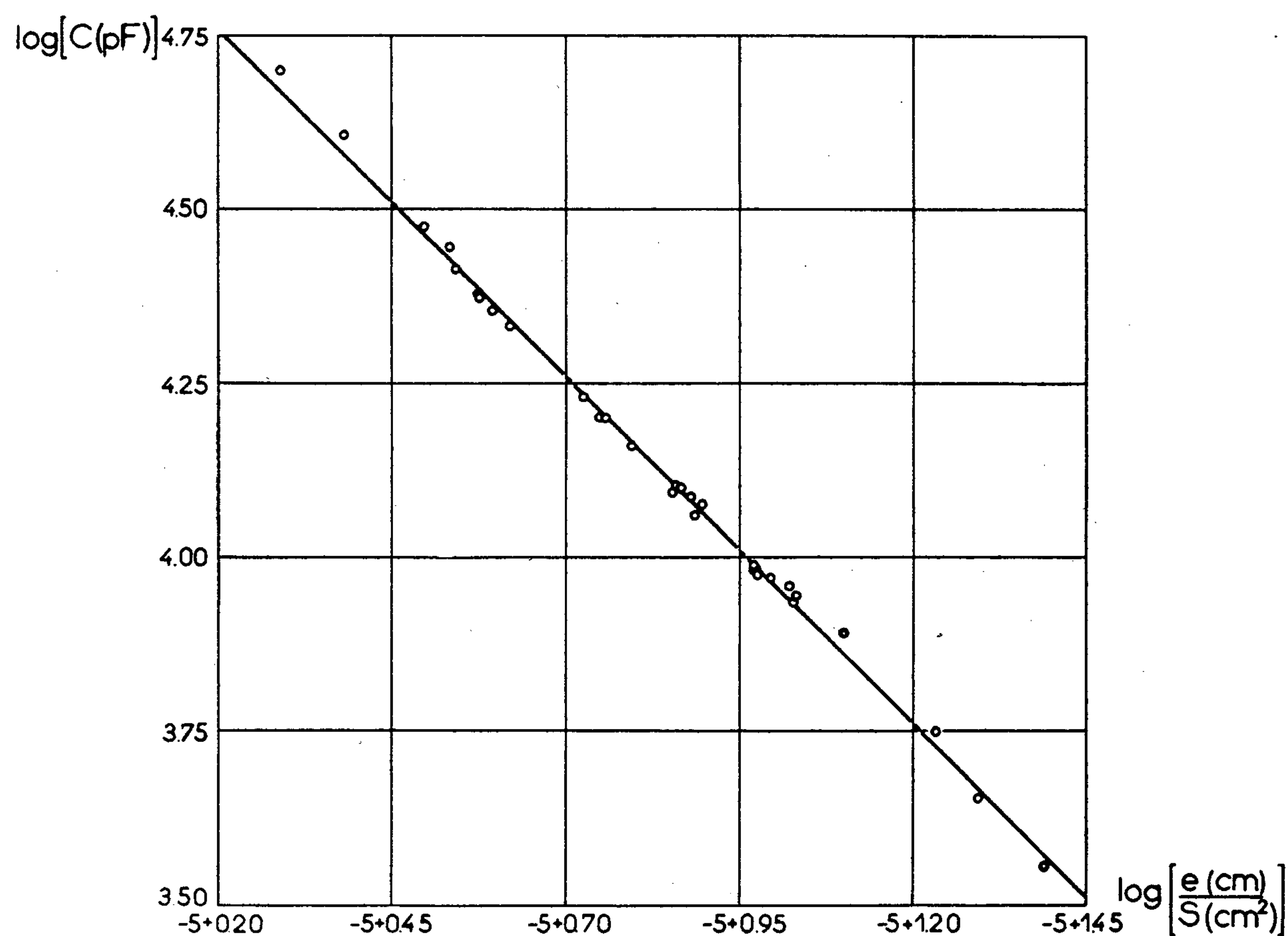
Les mesures électriques, en alternatif, sont effectuées au moyen d'un pont de Schering modifié construit par nous, dont l'indicateur de zéro est un amplificateur différentiel comprenant quatre étages, le premier étant un cathode-follower symétrique, avec réglage de la symétrie d'amplitude et de phase. Ceci permet, par rapport aux schémas connus (Seely par exemple), une meilleure sensibilité de réglage de zéro. La tension résiduelle de sortie, composée d'harmonique 2, est de 1/8000e de la tension d'entrée.

L'épaisseur des armatures d'aluminium a varié entre 200 et 600 Å ; il fallut, en éloignant convenablement l'un de l'autre le support et le cache, réaliser un dégradé des bords de la première couche d'aluminium afin de limiter les risques de claquage [1].

L'épaisseur du diélectrique a été mesurée optiquement pendant l'évaporation, par repérage des minimums et des maximums de transmission d'une lamelle de verre témoin placée à côté de la lame support du condensateur, mais ne recevant pas les projections d'aluminium ; cette lamelle était traversée par un faisceau de lumière monochromatique dont un photo-multiplicateur associé à un galvanomètre mesurait l'intensité.

Nous avons essayé de mesurer l'épaisseur des couches de ZnS des condensateurs eux-mêmes. La méthode de Tolansky ([2]), qui a l'inconvénient d'être destructive, ne nous a pas donné une précision suffisante, à cause des couches d'aluminium de part et d'autre du diélectrique et de la diffusion notable du Zn S. Pour cette raison nous avons été réduits à compter les franges d'interférences en lumière monochromatique, ce qui nous a donné des épaisseurs en bon accord avec celles mesurées sur les verres-témoins, compte tenu de la géométrie du système d'évaporation.

La surface utile des condensateurs, entre 0,9 et 1,1 cm², a été mesurée avec



un planimètre de Ott, sur un dessin de la surface originale agrandie 100 fois par un projecteur de profil.

Les couches fraîchement évaporées présentent une forte variation de leurs propriétés diélectriques. Celles-ci ne se stabilisent qu'après 8 à 10 jours, à la température ambiante et sous une pression de 10^{-1} mm Hg. Les valeurs de la capacité diminuent d'environ 10 %, tandis que les pertes diélectriques diminuent exponentiellement d'une quantité beaucoup plus importante mais très variable. La plupart des couches se stabilisent à une valeur de la tangente de perte, pour 1 kHz, comprise entre 1.10^{-2} et 2.10^{-2}, certaines atteignant une valeur inférieure à 10^{-3}.

Nous n'avons pas de renseignements sur les défauts de structure que peuvent présenter nos couches de Zn S; probablement une grande partie des pertes provient des poussières difficilement évitables, qui traversent la couche de diélectrique ([1]).

Nous avons trouvé comme valeur de la constante diélectrique du ZnS en couches minces :

$$\varepsilon' = \frac{100}{8,85} \frac{C(pF)\, e(cm)}{S(cm^2)} = 10,3$$

pour les fréquences comprises entre 1 et 50 kHz et sous une tension alternative de 0,1 à 1 V.

Nous avons représenté les résultats de nos mesures sur la figure ci-contre :

La dispersion des points, principalement pour les faibles épaisseurs ($10,0 \leqq \varepsilon' \leqq 10,6$), peut s'expliquer par l'imprécision de nos mesures de e, par contre C et S étaient mesurés à 1 % près.

Nous n'avons pas constaté que les variations des conditions d'évaporation, entre les limites ci-dessous, aient influencé la valeur de ε' :

Pression : $10^{-4} \geqq p \geqq 10^{-7}$ mm Hg.

Vitesse d'évaporation : $60 \geqq v \geqq 3$ Å/s.

Épaisseur de la couche de ZnS : $25\,000 \geqq e \geqq 1\,800$ Å.

Les valeurs de ε' pour ZnS en poudre ou en cristaux que nous avons trouvées dans la littérature sont très variables. Elles vont, à notre connaissance, de 5,29 à 50 Hz (4) et 8,5 à 2.10^6 Hz (5) jusqu'à 16,6 (6).

Nous avons pu, en même temps que nous mesurions l'épaisseur, calculer la valeur de l'indice de réfraction de nos couches de ZnS suivant l'expression connue : $n_f = \left[n_v (1+R)^{\frac{1}{2}} (1-R)^{-\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}}$ et nous avons trouvé $n_{(5\,380\,\text{Å})} = 2,28 \pm 0,03$, valeur inférieure à celle trouvée par la sphalerite $n_{(5\,380\,\text{Å})} \approx 2,39$ (3).

Les verres-témoins (lamelles couvre-objet de 9 cm²) ont été pesés avant et après évaporation au moyen d'une microbalance, nous avons pu, ainsi, calculer la densité de notre ZnS évaporé : $3,80 \pm 0,05$, valeur également inférieure à la densité du corps massif : 4,1.

Nos travaux continuent actuellement par des mesures des propriétés diélectriques des couches de ZnS à des fréquences plus élevées et par une étude de l'influence de la température sur ces mêmes propriétés.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) G. SIDDAL, *Vacuum*, 9, 1959-1960, p. 274-287.

(2) S. TOLANSKY, *Multiple beam interferometry of surfaces and films*, Clarendon Press, London, 1948.

(3) J. R. DE VORE, *J. Opt. Soc. Amer.*, 41, 1951, p. 416-419.

(4) J. L. ROSENHOLTZ et D. T. SMITH, *Ann. Mineralogist*, 21, 1936, p. 115-120.

(5) F. WACHHOLTZ et A. FRANCESON, *Koll. Z.*, 92, 1940, p. 75-93.

(6) A. COBLENZ, *Electronics*, 1, 1957.

(*Laboratoire d'Électronique,*
École Nationale Supérieure d'Électricité et de Mécanique,
Faculté des Sciences, Nancy.)

MAGNÉTISME. — *Calcul du coefficient d'aimantation des anions diamagnétiques libres.* Note (*) de M. CLÉMENT COURTY, présentée par M. Louis de Broglie.

Les méthodes déjà exposées pour les atomes libres, les molécules et les cations, permettent ce calcul, qui montre l'importance de l'énergie de solvatation de ces anions pour la détermination du diamagnétisme des composés ioniques en solution.

A propos des atomes libres [1], j'ai déjà donné ces coefficients relatifs aux anions des halogènes. On trouve de la même manière ceux des ions $O^{=}$ et $S^{=}$ qui, multipliés par 10^6, valent respectivement — 26,284 et — 36,801. Mais, tandis que les coefficients des anions halogénoïdes semblent se conserver dans les combinaisons, ceux de $O^{=}$ et de $S^{=}$ sont alors beaucoup plus faibles et vaudraient, toujours par le calcul, sans intervention des règles dites d'additivité, respectivement — 12,187 dans l'eau et — 26,614 dans l'hydrogène sulfuré. Dès que les ions sont combinés, en effet, en raison des énergies mises en jeu, il faut corriger les parts contributives au diamagnétisme, provenant des orbitales électroniques, de ces variations d'énergie. Si l'on considère par exemple l'anion $S^{=}$ libre, puis qu'on l'hydrate, son coefficient, compte tenu de l'énergie d'hydratation estimée à 2,341 eV, passe de — 36,801 à — 33,909. Or, si l'on se reporte aux sulfures alcalins dont les coefficients expérimentaux sont, en gros, — 39 pour Na_2S, — 60 pour K_2S, — 80 pour Rb_2S, — 104 pour Cs_2S, en ajoutant à — 33,909 les coefficients des cations Na^+ K^+ Rb^+ Cs^+ calculés dans ma précédente Note [2], on trouve les valeurs — 42,953, — 61,283, — 80,197, — 104,003, en parfait accord avec l'expérience, à l'exception de la première (Na_2S) et à la rigueur de la seconde (K_2S), par le fait que les ions Na^+ et K^+ créent un champ électrostatique supérieur à celui des ions Rb^+ et Cs^+. Ainsi, l'hydratation des ions perturbe considérablement les valeurs globales que donneraient les ions libres si l'on se contentait d'ajouter les coefficients.

Anion.	Forme.	Angles ou distances.		$-10^6 \chi_m$ calculé.	$-10^6 \chi_m$ estimé [5].
ClO_3^-	Pyramidale	O-Cl-O	110°	32,020	32
ClO_4^-	Tétraédrique	O-Cl-O	109°28′	34,330	34
BrO_3^-	Pyramidale	O-Br-O	110°	40,720	40
IO_3^-	»	O-I-O	98° ± 3°	48,310	50
IO_4^-	Tétraédrique	O-I-O	109°28′	53,059	54
$SO_4^=$	»	O-S-O	109°28′	39,249	40
$SO_3^=$	Pyramidale	O-O S-O	2,23 Å 1,39 Å	36,875	38
$CO_3^=$	Plane	O-C-O	120°	30,506	34
$PO_4^{\equiv}$	Tétraédrique	O-P-O	109°28′	46,002	42

Quant aux ions complexes, leurs coefficients d'aimantation se calculent comme ceux des molécules, en tenant compte de l'orientation des liaisons.

Le calcul mené de cette manière [*voir* (3)] pour les ions ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-, ClO_4^-, IO_4^-, $SO_3^=$, $SO_4^=$, $CO_3^=$, $PO_4^{\equiv}$, en tenant compte des angles formés entre orbitales, et de la structure de ces ions, a donné les résultats ci-dessus.

Quand la structure n'est pas connue, ou est douteuse, le calcul peut se mener autrement. On détermine le coefficient d'un composé défini pouvant donner cet anion et l'on passe de la valeur obtenue au coefficient anionique en tenant compte des perturbations énergétiques qui sont nécessaires pour cela. J'ai ainsi calculé les coefficients d'aimantation de OH^-, NO_3^-, NO_2^-, SH^-, à partir de ceux de H_2O, NO_3H, NO_2H, SH_2, également calculés. Dans tous ces cas, il s'agit de l'enlèvement d'un hydrogène, suivi de son ionisation. On admet que l'énergie libérée par O, N, S, en fixant un ou deux électrons, est responsable de cet enlèvement et de cette ionisation. La perte d'énergie qui en résulte pour les électrons ainsi fixés permet le calcul des coefficients.

J'ai donc déterminé les coefficients de NO_2H ($-15{,}717.10^{-6}$), de NO_3H ($-19{,}892.10^{-6}$) (notons que l'expérience donne $-19{,}9.10^{-6}$), puis, utilisant ceux de H_2O et H_2S déjà calculés (4), j'ai obtenu, après multiplication par 10^6, les valeurs — 20,409 pour NO_3^-, — 13,811 pour NO_2^-, alors que les confrontations de valeurs expérimentales souvent divergentes leur attribueraient les valeurs — 20 et — 10 [Klemm (5)].

Quant à OH^- et SH^-, ils donnent — 12,059 et — 24,254, alors qu'on admet (5) pour OH^- la valeur — 12 et que la valeur à attribuer à SH^- est inconnue. Cependant, l'examen approfondi du calcul tel que je viens de l'exposer pour ces derniers anions leur attribue une valeur variant d'un composé à l'autre, et c'est ainsi que pour les hydroxydes métalliques, les coefficients de OH^- s'échelonnent entre — 12,800 (CsOH) et — 11,191 [$Sn(OH)_4$, dernière basicité], dans l'ordre rigoureux des énergies d'ionisation croissantes des métaux correspondants.

Précisons enfin que dans le cas des anions à structure connue, il a fallu examiner de près la disposition des orbitales 2 *p* de l'oxygène qui ne participaient pas à la liaison. Dans le cas des anions à structure tétraédrique, l'estimation des angles faits par ces orbitales avec la direction de liaison métalloïde-oxygène a donné 60° pour ClO_4^-, 120° pour IO_4^-, 90° pour $SO_4^=$ et $PO_4^{\equiv}$.

(*) Séance du 20 juin 1960.
(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2179; *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 233.
(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3293.
(3) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1211.
(4) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2740.
(5) Klemm, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 244, 1940, p. 377; 246, 1941, p. 347.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Résonance magnétique des niveaux atomiques du cadmium excités par bombardement électronique.* Note (*) de Mme **Mireille Barrat** et M. **Jean-Claude Pebay-Peyroula**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les méthodes d'étude par résonance magnétique de niveaux atomiques excités par bombardement électronique ont été décrites dans différentes publications antérieures ([1]), ([2]). Nous avons appliqué ces méthodes au cas de la vapeur saturante de cadmium. Le cadmium excité par bombardement électronique avait déjà été étudié ([3]) sur un jet atomique, mais une seule résonance magnétique avait été observée.

Nous avons pu voir des résonances magnétiques de niveaux excités de l'atome et, avec des électrons d'énergie supérieure, d'autres résonances magnétiques sur les niveaux excités de l'ion cadmium. Les résonances observées ont été identifiées, comme l'indique le tableau suivant :

1. *Niveaux de l'atome* :

Niveau.	Raie sur laquelle on observe la résonance.	*g* théorique.
4^3P_1	3 260 Å ($4^3P_1 - 4^1S_0$)	1,5
4^1D_2	6 438 Å ($4^1D_2 - 4^1P_1$)	1
5^1D_2	4 662 Å ($5^1D_2 - 4^1P_1$)	1
6^1D_2	4 110 Å ($6^1D_2 - 4^1P_1$)	1
7^1D_2	3 905 Å ($7^1D_2 - 4^1P_1$)	1

2. *Niveaux de l'ion* :

Niveau.	Raie sur laquelle on observe la résonance.	*g* théorique.
$7^2D_{\frac{5}{2}}$	4 116 Å $\left(7^2D_{\frac{5}{2}} - 6^2P_{\frac{1}{2}}\right)$	1,2
$7^2D_{\frac{3}{2}}$	3 535 Å $\left(7^2D_{\frac{3}{2}} - 6^2P_{\frac{3}{2}}\right)$	0,8
	3 250 Å $\left(7^2D_{\frac{3}{2}} - 6^2P_{\frac{1}{2}}\right)$	–

La résonance magnétique sur le niveau $^2D_{5/2}$ de l'ion est celle qui a déjà été observée sur un jet atomique ([3]).

Notre travail actuel s'est borné à la mise au point de l'appareillage et à l'identification des résonances observées. Le bon rapport signal sur bruit permettra la détermination précise des facteurs de Landé et des durées de vie des niveaux correspondants. De plus, en utilisant des échantillons de cadmium enrichis en isotopes impairs, nous pouvons espérer obtenir des déterminations de structures hyperfines.

(*) Séance du 27 juin 1960.

([1]) J. C. Pebay-Peyroula, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 669 et 721.
([2]) A. D. May, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3616.
([3]) E. Geneux et B. Wanders-Vincenz, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 422.

(*Laboratoire de physique, École Normale Supérieure, Paris.*)

DIFFRACTION DES ÉLECTRONS. — *Couches minces de cobalt obtenues par vaporisation thermique.* Note (*) de Mme **France Savornin**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Des échantillons de lames très minces de cobalt, obtenues par vaporisation thermique dans un vide de l'ordre de 10^{-6} mm Hg, sur des supports en collodion ou en verre, ont été examinés au diffractographe électronique par transmission ou par réflexion. Dans les deux cas les résultats sont les mêmes.

Les lames évaporées sur un support porté à la température ambiante ne donnent pas d'anneaux de diffraction.

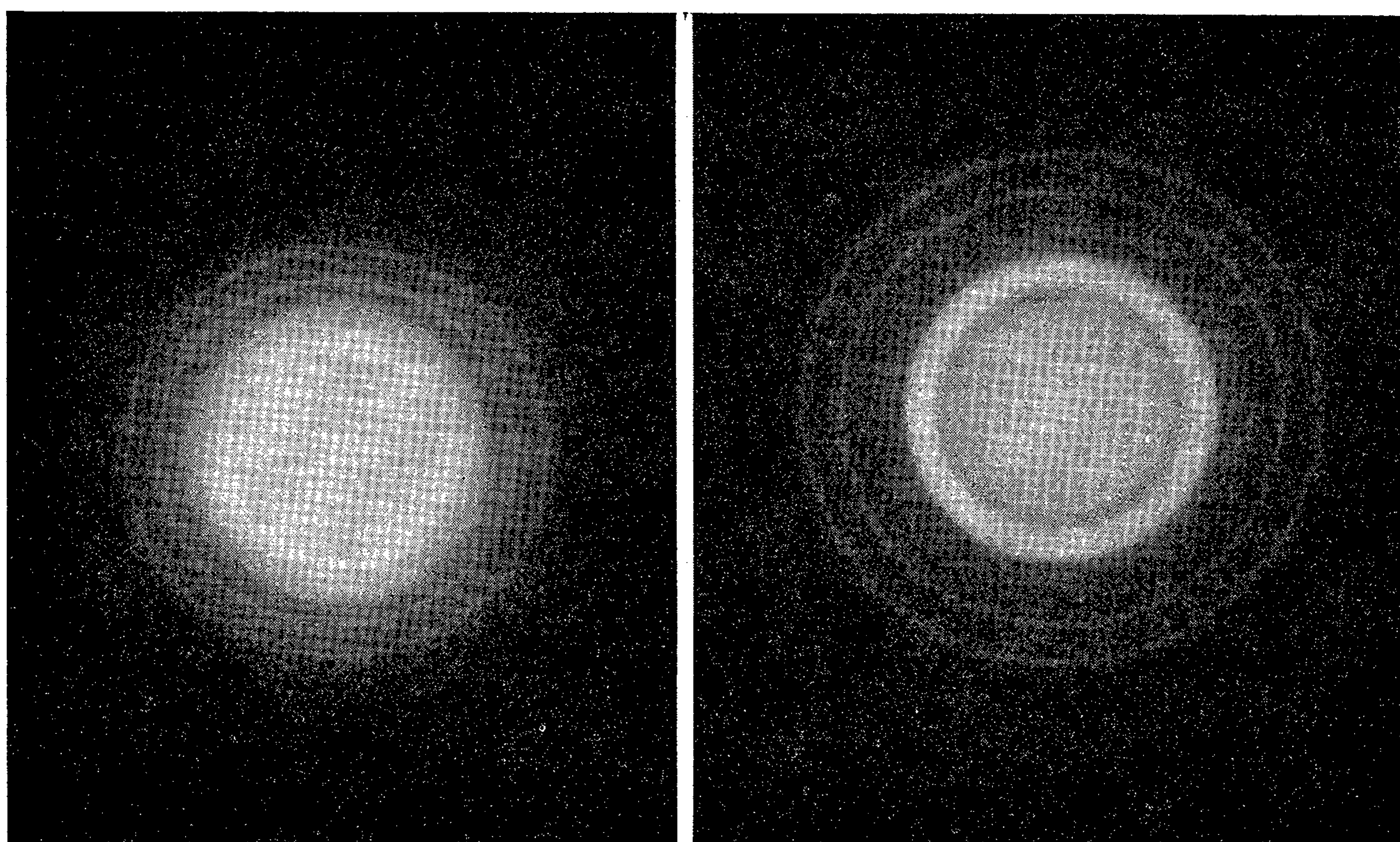


Fig. 1. Fig. 2.

Les échantillons obtenus sur un support porté à 190° C montrent une cristallisation de forme hexagonale, beaucoup plus nette si la lame est ensuite recuite à cette même température.

La figure 1 représente une lame de 50 Å d'épaisseur évaporée sur un support en collodion à 190° C et recuite pendant 50 mn à cette température.

La figure 2 représente une lame de 225 Å d'épaisseur évaporée sur un support en collodion à 190° C et recuite pendant 80 mn à cette température.

Des échantillons préparés dans les mêmes conditions (structure hexagonale) recuits à 275° C présentent alors une cristallisation en cube à faces centrées.

La figure 3 représente une lame identique à celle de la figure 1, préparée en même temps et dans les mêmes conditions, recuite comme elle à 190° C pendant 50 mn, et ensuite recuite à 275° C.

Enfin si l'évaporation s'effectue directement sur un support porté à 275° C, on observe une cristallisation mixte (hexagonale + cubique à faces centrées).

Toutes ces études ont été effectuées au diffractographe après que les

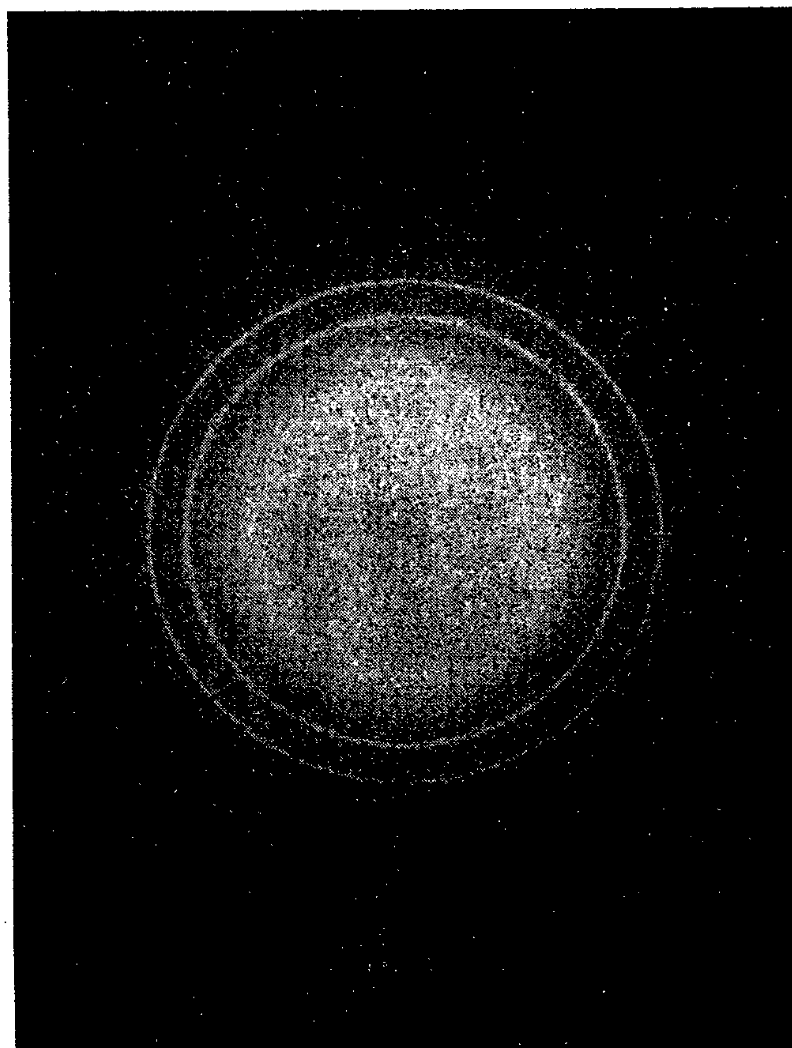


Fig. 3.

Clichés obtenus au diffractographe électronique du Laboratoire de Physique théorique, Faculté des Sciences d'Alger.

lames aient été sorties de l'évaporateur, où elles avaient subi, dans un vide de l'ordre de 10^{-6} mm Hg, toutes les opérations de chauffage.

Enfin, l'évolution de la cristallisation suivie au diffractographe sur la pièce chauffante de l'appareil en fonction de la température, montre les passages successifs depuis l'état quasi amorphe jusqu'à la forme hexagonale, puis cubique, avec une période mixte de transition.

Ce dernier résultat est en accord avec celui de J.-J. Trillat [1] obtenu pour des lames de cobalt évaporées sur un support en parlodion ou sur une face de clivage de NaCl.

(1) J.-J. Trillat, *Congrès de Microscopie électronique*, C.N.R.S., Toulouse, 1955.

(Laboratoire de Physique M. P. C., Faculté des Sciences, Alger.)

DÉCHARGES DANS LES GAZ. — *Effet de redressement dans des décharges gazeuses à champs magnétique et électrique croisés.* Note (*) de MM. **Gilbert Boucher** et **Oskar Dœhler**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'influence d'un champ magnétique transversal sur les conditions d'amorçage d'une décharge gazeuse a été examinée par Penning ([1]), Hæfer ([2]) et Redheard ([3]). Ces auteurs ont constaté qu'il existe un effet de polarité aux pressions de l'ordre de 1 à 10^{-5} Torr.

On montre ici que cet effet, appliqué au redressement des courants de basse fréquence, peut être rendu plus efficace si le champ magnétique est localisé au voisinage de l'une des électrodes du tube redresseur.

La diode expérimentale, représentée schématiquement sur la figure 1, compte deux électrodes coaxiales A_1 et A_2 réalisées en acier inoxydable

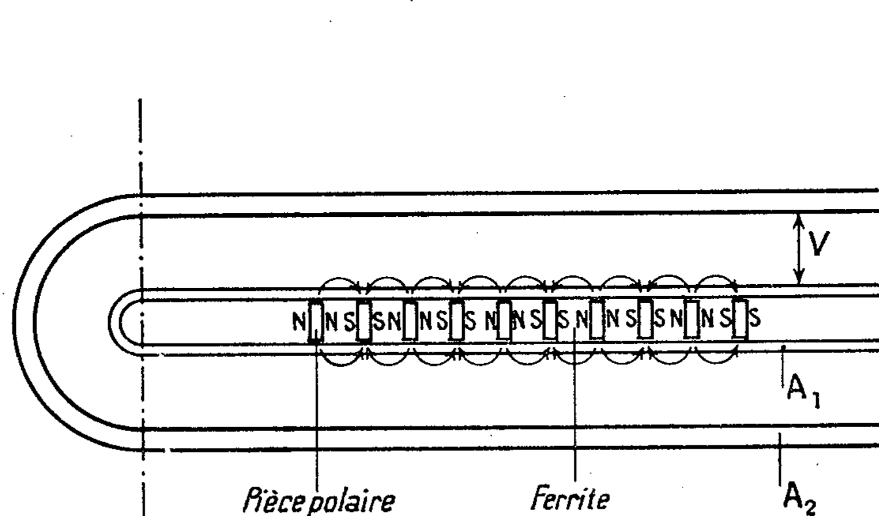


Fig. 1.

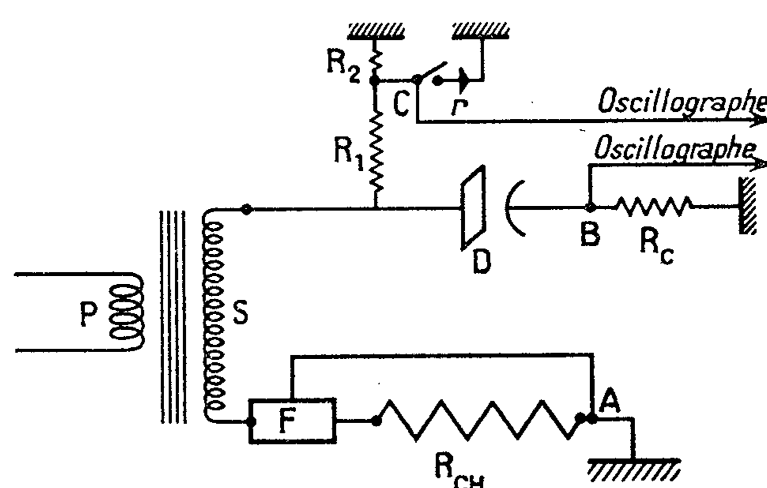


Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma de principe de la diode à champs croisés.

et fermées à l'une de leurs extrémités. L'électrode intérieure A_1 est elle-même remplie d'un empilage de ferrites séparées par des pièces en fer doux. La valeur du champ longitudinal dans ce système est de l'ordre de 400 gauss à 3 mm de l'électrode A_1 et pratiquement nulle sur l'électrode A_2 distante de 20 mm de A_1.

Le dispositif d'essai est représenté schématiquement sur la figure 2. Le secondaire du transformateur alimente à travers la diode une résistance de charge R_{CH} de 10 000 Ω. Un filtre F peut être inséré dans le circuit. Une petite résistance R_c (20 Ω) est mise en série en vue de la mesure du courant. Une grande résistance $R_1 + R_2$ permet la mesure de la tension d'anode, la portion positive de cette tension étant mesurée en shuntant R_2 par une diode à jonction.

Ce système permet d'observer et de mesurer, au moyen d'un oscillographe, les grandeurs suivantes :

a. Le filtre étant inséré au point A, la tension V_{B1} est mesurée en B, d'où le courant cathodique $I_c = V_{B1}/R_c$; en même temps sont observés sur l'oscillographe le courant de crête I_{cr} et l'angle de passage φ.

b. Le filtre étant inséré en B et la tension V_{B2} mesurée ; le courant redressé est $I_r = V_{B2}/R_c$ et la tension redressée : $R_{CH}/R_c\ V_{B2}$.

c. Le filtre étant connecté en A et la diode à jonction déconnectée, la tension V_{C1} mesurée en C détermine la tension inverse d'anode :

$$V_i = V_{C1}\frac{R_1 + R_2}{R_1} - V_{B2}$$

(V_{B2} est négligeable pour la valeur choisie de R_c).

d. En connectant alors la diode à jonction, on mesure par la tension V_{C2} (et en utilisant une plus grande sensibilité d'oscillographe) la tension V_T aux bornes du tube pendant la période conductrice :

$$V_T = V_{C2}\frac{R_1 + R_2}{R_1} - V_{B2}.$$

Ces mesures permettent également de déterminer le rendement du tube redresseur :

$$\eta = \frac{W_{\text{charge}}}{W_{\text{charge}} + W_{\text{tube}}} = \frac{R_{CH}\int_0^{2\pi} I_r^2\, d\varphi}{R_{CH}\int_0^{2\pi} I_r^2\, d\varphi + \int_0^{2\pi} V_T I_c\, d\varphi}.$$

Des expériences ont été effectuées en employant différents gaz à des pressions variées. Le tableau ci-dessous indique les résultats obtenus pour un tube rempli d'hydrogène sous une pression de 10^{-1} Torr.

I_{moyen} mesuré (mA).	I_{moyen} mesuré par l'oscillographe (mA).	$I_{crête}$ (mA).	Puissance dissipée par la charge (W).	Puissance absorbée par la diode (W).	Tension inverse V_i.	Rendement (%).
100	127	400	400	56	5 600	86
200	206	650	1 060	90	8 000	92
300	318	1 000	2 500	158	11 600	93,5
400	415	1 300	4 250	200	14 000	95,5

Nul pour $I_r = 0$ à l'amorçage, le rendement du redressement croît rapidement et atteint des valeurs supérieures à 90 %.

Le fonctionnement du système peut être interprété qualitativement en considérant (*fig*. 3) une section transversale de la diode, le champ magnétique n'exerçant son influence qu'au voisinage de l'électrode intérieure dans la partie hachurée de la section, et la pression du gaz étant telle que le libre parcours moyen des électrons est de l'ordre de la distance interélectrode.

Un électron émis par l'une ou l'autre des électrodes, en l'absence de champ magnétique, parcourt une trajectoire radiale de longueur moyenne $d = r_2 - r_1$. La tension d'amorçage du tube est, suivant la loi de Paschen, une fonction du produit pd, p étant la pression du gaz. A la pression choisie,

le produit *pd* est petit, de l'ordre de 0,1 cm.Torr. Le point d'amorçage se situe sur la branche descendante de la courbe de Paschen et l'amorçage n'a lieu que pour une valeur élevée de la tension (supérieure à 10 kV) quelle que soit la polarité des électrodes.

En présence de champ magnétique et si l'électrode A_2 est négative, les électrons issus de A_2 sont d'abord accélérés radialement. Lorsqu'ils pénètrent dans la zone d'action du champ magnétique, ils ont alors acquis une vitesse suffisante pour que leurs trajectoires ne soient que faiblement déviées. Finalement la distance parcourue par les électrons n'est pas

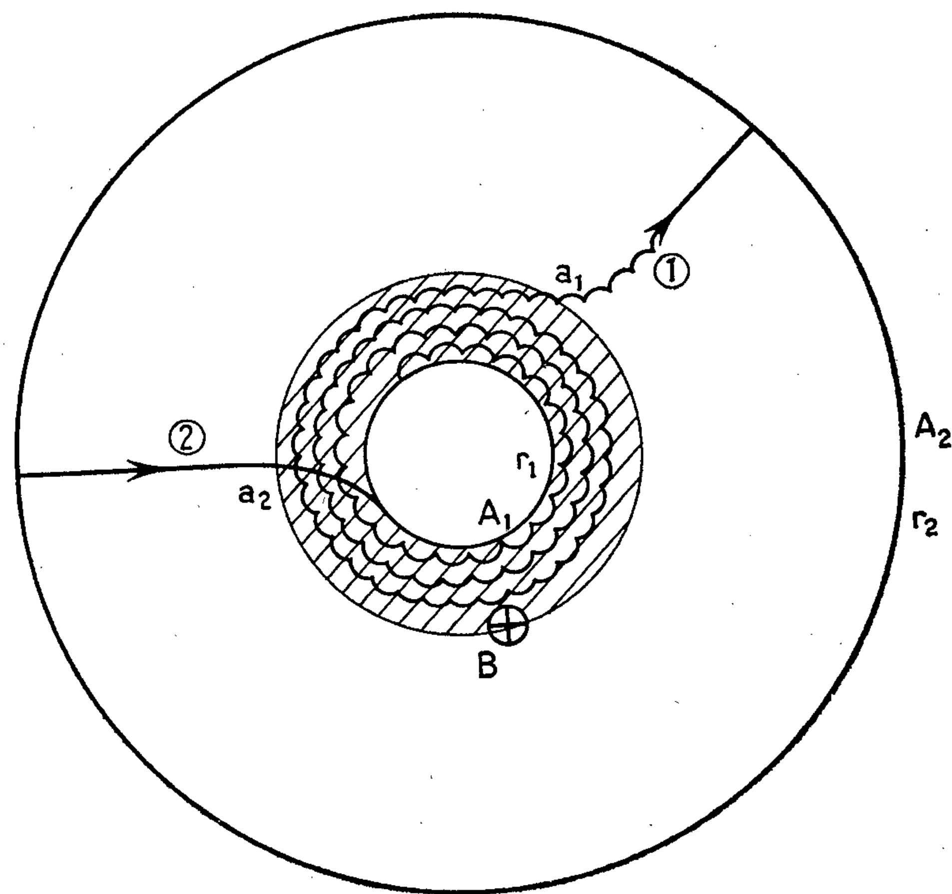


Fig. 3.

notablement modifiée par la présence du champ magnétique et la tension d'amorçage reste élevée.

Par contre, lorsque l'électrode A_1 est négative, les électrons issus de A_1 sont soumis à l'action du champ magnétique alors que leur vitesse est encore faible et leur trajectoire est fortement modifiée. Ils décrivent une série d'arches de cycloïde en s'éloignant progressivement de l'axe. Lorsqu'ils échappent au champ magnétique ils se dirigent radialement vers l'anode. La longueur de leur trajectoire est finalement très grande, le produit pd_1 a une valeur importante et le point d'amorçage se déplace vers le minimum de la tension d'amorçage sur la courbe de Paschen.

La dissymétrie de la tension d'amorçage est à l'origine du mécanisme du redressement.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) F. M. Penning, *Physica*, 3, 1936, p. 873.

(2) R. Haefer, *Acta Phys. Austria*, 7, 1953, p. 52 et 251; 8, 1954, p. 213; 9, 1955, p. 200.

(3) P. A. Redheard, *Canad. J. Phys.*, 1958, p. 255.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Absorption infrarouge de composés acétyléniques. Influence des solvants sur la fréquence de vibration de valence* CC—D *des deutéro-*1 *alcynes-*1 *à chaîne droite.* Note de MM. **Bruno Wojtkowiak** et **René Romanet**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les études faites sur les alcynes-1 [1] ont été reproduites sur les deutéro-1 alcynes-1 préparés au laboratoire [2].

Les résultats concernant le deutéro-1 octyne-1 sont rassemblés dans le tableau I. Dans leur ensemble, ils sont comparables à ceux obtenus pour l'octyne-1, et ce qui a été dit pour le vibrateur CC—H libre et les différents vibrateurs CC—H perturbés peut être répété pour le vibrateur CC—D libre et les différents vibrateurs CC—D perturbés.

Si l'on compare deux vibrateurs CC—H et CC—D homologues, on constate que

— pour les vibrateurs libres, les constantes C_l sont du même ordre de grandeur. Le tableau II donne la valeur du rapport

$$\frac{\left(\frac{\Delta\nu_l}{\nu_g}\right)_{\mathrm{H}}}{\left(\frac{\Delta\nu_l}{\nu_g}\right)_{\mathrm{D}}}=\frac{(C_l)_{\mathrm{H}}}{(C_l)_{\mathrm{D}}},\qquad \text{où}\quad \Delta\nu_l=(\nu_l)_s-\nu_g$$

pour différents solvants. La valeur de ce rapport est très légèrement supérieure à 1, ce qui revient à dire que les effets d'environnement du type $\alpha(1)$ sont du même ordre pour les deux vibrateurs CC—H et CC—D libres (très légèrement supérieurs pour le vibrateur hydrogéné);

— pour tous les vibrateurs perturbés, on a systématiquement pour chaque couple homologue

$$\Delta=\left[\frac{\nu_s-(\nu_l)_s}{\nu_g}\right]_{\mathrm{H}}-\left[\frac{\nu_s-(\nu_l)_s}{\nu_g}\right]_{\mathrm{D}}>0,$$

ν_s, nombre d'onde du maximum d'absorption en solution du vibrateur perturbé;

$(\nu_l)_s$, nombre d'onde du maximum d'absorption du vibrateur libre en solution dans le même solvant,

ce qui revient à dire que dans tous les cas la liaison pontale CC—H... est plus forte que la liaison pontale CC—D... homologue.

Le tableau III donne les valeurs de Δ; en règle générale, cette valeur croît avec la force de la liaison pontale. Pour les vibrateurs du type *d* cette différence est petite et par suite connue avec une précision médiocre. Pour les vibrateurs du type *a*, elle est nettement plus grande. Pour les autres vibrateurs, les valeurs de Δ ne sont pas directement compa-

TABLEAU I.

Solvants.	$\frac{n^2-1}{2n^2+1}\cdot 10^3$.	c (mole.l^{-1}).	ν(CC—D) (cm^{-1}).	Δν (cm^{-1}).	$\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\cdot 10^3$.	$\delta\nu^{\frac{1}{2}}_a$.	$C_l\cdot 10^3$.	n°
C_6H_{12}	186	0,215	2 595,5	13	4,98	6,2	26,8	1 *l*
			2 581	27,5	10,54	–	–	1 *d*
CCl_4	216	0,270	2 593	15,5	5,94	8,7	27,5	2 *l*
			2 579	29,5	11,31	–	–	2 *d*
CS_2	262	0,230	2 589,5	19	7,28	7,2	28	3 *l*
			2 574	34,5	13,22	–	–	3 *d*
C_6H_5Cl	234	0,290	2 588,5	20	7,67	11,2	–	4
$C_6H_{11}Br$	210	0,231	2 588	20,5	7,86	16,8	–	5
C_6H_6	227	0,258	2 588	20,5	7,86	16,8	–	6
$C_6H_5NO_2$	242	0,300	2 585,5	23	9,20	23,1	–	7
CH_3CN	174,5	0,284	2 578,5	30	11,50	25,9	–	8
D_1-octyne-1	200,8	6,69	2 593,5	15	5,75	–	29,5	9 *l*
			2 579,5	29	11,12	–	–	9 *d*
Octyne-2	204	0,260	2 593	15,5	5,94	–	29,2	10 *l*
			2 579,5	29	11,12	27,4	–	10 *d*
Acétone	179,5	0,258	2 595	13,5	5,17	–	28,8	11 *l*
			2 569	39,5	15,14	28,7	–	11 *a*
p-dioxanne	202	0,330	2 593	15,5	5,94	–	29,4	12 *l*
			2 566,5	42	16,10	35,6	–	12 *a*
$(C_4H_9)_2O$	195	0,255	2 594	14,5	5,56	–	28,5	13 *l*
			2 579	29	11,12	–	–	13 *d*
			2 568	40,5	15,53	31,2	–	13 *a*
$(C_2H_5)_2O$	177	0,246	2 595,5	13	4,98	–	30,2	14 *l*
			2 569	39,5	15,14	36,2	–	14 *a*

$\nu_g = 2\,608,5 \pm 1,5$ cm^{-1}.

Toutes les autres fréquences sont déterminées par rapport à ν_g.

TABLEAU II.

Valeurs du rapport $\left(\frac{\Delta\nu_l}{\nu_g}\right)_H \Big/ \left(\frac{\Delta\nu_l}{\nu_g}\right)_D$ *dans différents solvants.*

Hexane	1,086	Acétone	1,075
CCl_4	1,062	*p*-dioxanne	1,062
CS_2	1,072	Oxyde de butyle	1,081
Octyne-1	1,071	Oxyde d'éthyle	1,086
Octyne-2	1,062		

TABLEAU III.

Valeurs de $\Delta.10^3$ *dans différents solvants.*

1° Vibrateurs perturbés par liaison pontale avec un doublet π acétylénique (indice *d*) :

Hexane	0,45	Octyne-1	0,49
CCl_4	0,49	Oxyde de butyle	0,45
CS_2	0,52	Octyne-2	0,83

TABLEAU III (*suite*).

2° Vibrateurs perturbés par liaison pontale avec un atome d'oxygène (indice *a*) :

Acétone	3,25	Oxyde de butyle	3,85
Oxyde d'éthyle	3,66	*p*-dioxanne	3,92

3° Autres vibrateurs :

C_6H_5Cl	0,84	$C_6H_5NO_2$	1,24
$C_6H_{11}Br$	1,08	CH_3CN	1,74
C_6H_6	1,06		

Dans ce dernier cas, $(\nu_l)_s$ n'étant pas connu expérimentalement, on a utilisé la valeur théorique déterminée au moyen de la relation I (1) en prenant $C_l = 30,3$ pour le composé hydrogéné et $C_l = 28,5$ pour le composé deutéré.

rables aux précédentes, la décomposition de la bande complexe d'absorption n'ayant pu être faite.

Signalons enfin, qu'à l'état gazeux, à la température de 22°,5, on n'a pas mis en évidence de complexe d'addition de l'octyne-1, ni avec lui-même, ni avec aucun des solvants considérés. Il en est de même dans le cas du deutéro-1 octyne-1.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) B. WOJTKOWIAK et R. ROMANET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3980.

(2) R. ROMANET et B. WOJTKOWIAK (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Caen*).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Vie moyenne du niveau excité à* 279 keV *du* ^{203}Tl. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky**, **Robert Manquenouille**, **Raymond Richert** et **Albert Knipper**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons fait une mesure directe de la période du niveau excité à 279 keV dn ^{203}Tl. La valeur trouvée $T_{1/2} = (2,83 \pm 0,17).10^{-10}$ s est en accord avec les résultats les plus précis publiés récemment.

Introduction. — La probabilité de transition dipolaire magnétique, dans le cadre du modèle à particules indépendantes, s'annule lorsque la règle de sélection $l \geq |l_i - l_f|$ n'est pas respectée. La plupart des transitions dipolaires magnétiques observées ne satisfont pas à cette règle; leur probabilité non nulle est néanmoins très inférieure à celle déduite des formules théoriques pour les transitions permises. Diverses interprétations de ces transitions ont été formulées [(1) à (6)] qui font intervenir le mélange de configuration ou l'effet des courants d'échange ou l'interaction spin-orbite. Parallèlement, la composante quadrupolaire électrique qui entre alors en compétition, est accélérée et son origine est attribuée à des effets collectifs.

Le noyau ^{203}Tl présente une transition l interdite qui a déjà fait l'objet de nombreuses études.

La vie moyenne du niveau excité à 279 keV a été mesurée par différentes méthodes : coïncidences retardées; diffusion résonante; excitation coulombienne. Les déterminations obtenues par les deux dernières techniques sont peu précises. Au moment de nos mesures la meilleure détermination — obtenue par la méthode des coïncidences différées — était celle de Berlovitch et al. (7) utilisant une méthode de comparaison. Tout récemment Bashandy et al. (8) utilisant un spectromètre β publiaient le résultat de leur mesure, effectuée par la même méthode. Leur temps de résolution était de 3.10^{-9}s. L'utilisation d'un convertisseur temps-amplitude nous permet d'obtenir des temps de résolution beaucoup plus courts. Il nous a ainsi été possible de réaliser une mesure directe de la période du niveau par la pente de la courbe de résolution des coïncidences retardées.

Mesure. — Le convertisseur temps-amplitude utilisé a été décrit (9). Les rayonnements γ de 279 keV et β d'énergie maximale 207 keV ont été détectés dans des scintillateurs plastiques NE 102, couplés à des photomultiplicateurs 56 AVP. Sur les deux voies latérales des analyseurs à un canal sélectionnaient une énergie de (150 ± 15) keV environ.

La courbe II est la courbe de coïncidences promptes obtenue en remplaçant la source de ^{203}Hg par une source de ^{22}Na; elle n'a été relevée que pour indiquer le temps de résolution de notre mesure; en effet, les sélections d'énergie n'étant pas rigoureusement identiques, nous ne pouvons l'utiliser pour une

méthode de comparaison. Elle montre que $2\tau_0 = 9,2.10^{-10}$ s et que la pente à deux décades au-dessous du maximum est approximativement $1,1.10^{-10}$ s.

La courbe I est la courbe de coïncidences différées obtenue dans les conditions indiquées. De l'examen de la décroissance linéaire on déduit

$$T_{\frac{1}{2}} = (2,83 \pm 0,17).10^{-10} \text{ s.}$$

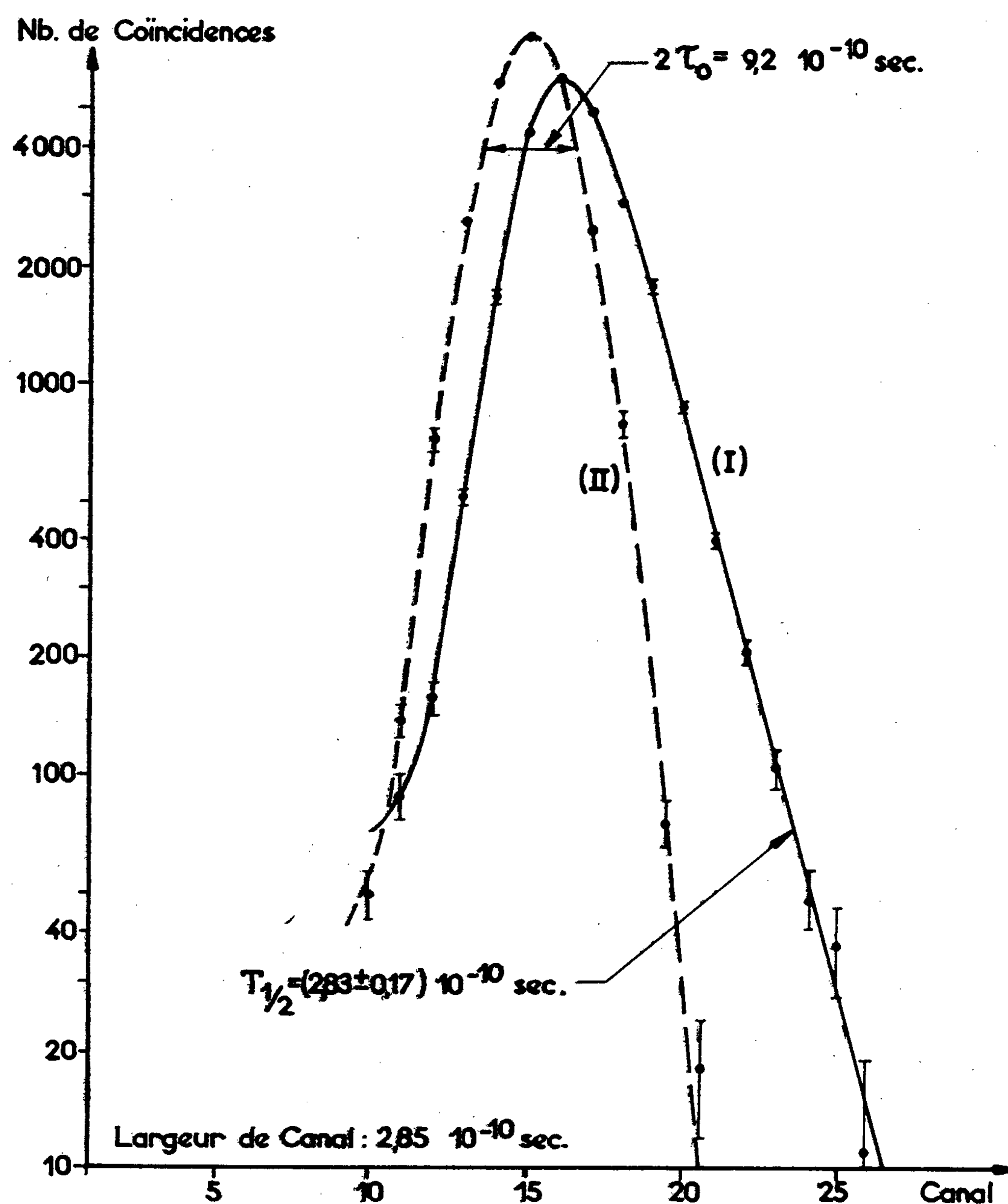


Fig. 1.

L'erreur tient compte de l'erreur statistique et de l'erreur sur la meilleure droite de calibrage calculées par la méthode des moindres carrés; elle fait aussi intervenir l'erreur due à l'imprécision de la vitesse de propagation des signaux dans les câbles.

La remontée observée du côté des faibles amplitudes est due à l'empilement des impulsions dans les canaux latéraux.

Conclusion. — La valeur obtenue est en bon accord avec les mesures les plus précises citées au début. En utilisant les valeurs du coefficient de conversion ([10]) et du coefficient de mélange ([11]) de la transition on en déduit les vies moyennes partielles d'émission γ qu'on compare aux valeurs calculées à partir du modèle à particules indépendantes.

La transition M_1 est donc ralentie d'un facteur 1 000, tandis que la transition E_2 est accélérée d'un facteur 10.

Cette mesure montre que l'utilisation d'un convertisseur temps-amplitude permet de mesurer directement des durées de vie très inférieures à 10^{-9} s pour des énergies faibles.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) R. G. Sachs, *N. Austern. Phys. Rev.*, **81**, 1951, p. 705.
(2) R. G. Sachs et M. Ross, *Phys. Rev.*, **84**, 1951, p. 379
(3) J. H. D. Jensen et M. G. Mayer, *Phys. Rev.*, **85**, 1952, p. 1040.
(4) H. de Waard et T. R. Gerholm, *Nucl. Phys.*, **1**, 1956, p. 281.
(5) A. Arima et al., *Prog. Th. Phys.*, **17**, 1957, p. 567.
(6) L. S. Kisslinger, *Phys. Rev.*, **114**, 1959, p. 292.
(7) E. E. Berlovitch et al., *Soviet Phys. Jetp*, **5**, 1957, p. 164.
(8) E. Bashandy et al., *A. för Fysik*, **17**, n° **24**, 1960, p. 421.
(9) S. Gorodetzky et al., *Nucl. Instr.*, **7**, 1960, p. 50.
(10) C. Nordling et al., *Nucl. Phys.*, **1**, 1956, p. 326.
(11) F. K. McGowan et al., *Phys. Rev.*, **109**, 1958, p. 901.
(12) R. L. Graham et R. E. Bell, *Canad. J. Phys.*, **31**, 1953, p. 377.

(*Institut de Recherches nucléaires, Strasbourg.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesures absolues des énergies α du radium* 223 *et de ses descendants.* Note de M. **Albrecht Rytz**, présentée par M. Francis Perrin.

Les énergies absolues des principaux groupes α du ^{223}Ra, ^{219}Rn et ^{215}Po sont mesurées par spectrographie magnétique. Les longueurs sont comparées à une règle étalon, et le champ est mesuré par résonance nucléaire.

Dans une Note précédente (1), nous avons donné les résultats des déterminations absolues de plusieurs groupes α importants, parmi lesquels ceux du ^{211}Bi. Le même appareil a été utilisé pour le spectre du ^{223}Ra et de ses descendants, ce qui permet d'ajouter à nos résultats huit raies supplémentaires, couvrant une grande région des énergies α naturelles.

Le ^{223}Ra, après avoir accumulé dans une solution organique contenant du ^{227}Th, a été extrait par de l'eau, fractionné sous vide comme chlorure, et finalement volatilisé dans du chlore sous basse pression. Le support était une tranche de tantale de 0,2 mm d'épaisseur. La source avait une activité de 10 μC. Les impuretés déjà contenues dans la solution de départ (Bi, Ba, Pb, Cs, Fe, etc.) ne permettaient pas d'obtenir une source très mince, ce qui se manifestait dans la couleur bleuâtre de la face polie du support. Nous avons utilisé la source pour deux poses successives de 25 et 50 h respectivement. Le deuxième cliché avait un fond très dense de traces provenant du ^{219}Rn dégagé par la source, ce qui rendait plus difficile le dépouillement des plaques. Dans le premier cliché, le fond était moins fort, mais les raies faibles, comme par exemple α_1 du ^{211}Bi, étaient difficiles à déceler. D'autre part, le dégagement copieux de l'actinon est une preuve de l'absence d'une couche non active couvrant la source. Les têtes de lignes ne devraient donc pas être déplacées par absorption. En effet, nous trouvons pour α_0 du ^{211}Bi, malgré l'élargissement considérable par les reculs α et β successifs, une énergie de 6,621 50 MeV. La différence par rapport à la valeur trouvée précédemment (1) ne dépasse pas l'erreur indiquée, ce qui est très remarquable.

Nous avons mesuré la largeur des raies selon le procédé indiqué dans une publication précédente (1). La différence par rapport à la largeur pour une source infiniment mince correspond à l'épaisseur de la source :

^{223}Ra..............	17 keV	^{215}Po..............	25 keV
^{219}Rn..............	21,5 »	^{211}Bi..............	30,8 »

Les raies élargies ont une tête de ligne moins raide et rendent plus difficile la détermination de la tête précise. La perte en précision ne peut être qu'estimée. Il nous semble raisonnable d'ajouter 50 % aux erreurs indiquées dans (1), ce qui donne ± 1 keV environ.

La table suivante contient les résultats trouvés en utilisant les mêmes constantes que dans la Note précitée :

		Hρ (kgauss.cm).	E (MeV).
^{223}Ra	α_4	345,29	5,7455
	α_5	344,35	5,7143
	α_6	341,05	5,6055
	α_7	338,97	5,5372
^{219}Rn	α_0	376,15	6,8174
	α_1	368,73	6,5513
	α_2	365,14	6,4244
^{215}Po		391,48	7,3841
Erreurs moyennes		±0,028	±0,0010

Nos résultats sont, comme il était à prévoir, tous plus grands que les anciennes mesures. Si l'on compare à Briggs (²), on trouve des différences souvent très importantes. Les valeurs de Pilger (³) sont plus petites de 3 à 5 keV, sauf le ^{215}Po, qui est décidément beaucoup trop bas.

La comparaison avec les rayonnements γ donne partout un accord parfait :

		keV.	Pilger (³).
^{219}Rn	$\alpha_0-\alpha_1$	271,0	271,6
	$\alpha_0-\alpha_2$	401,0	401
^{223}Ra	$\alpha_4-\alpha_5$	31,7	31,9
	$\alpha_5-\alpha_6$	110,8	110,7
	$\alpha_6-\alpha_7$	69,5	68,9

(¹) A. Rytz, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3156.
(²) G. H. Briggs, *Rev. Mod. Phys.*, 26, 1954, p. 1.
(³) R. C. Pilger, *Thèse*, Univ. Calif., 1957.

(Laboratoire de l'Aimant permanent du Centre National de la Recherche Scientifique, 15, rue Georges-Clemenceau, Orsay, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Réactions de spallation* (p, pn), $(p, p\,2\,n)$ *et* $(p, 3\,n)$ *dans l'or. Variation des sections efficaces avec l'énergie.* Note de

M. **Mark Gusakow**, Mme **Yvette Legoux** et M. **Henry Sergolle**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons déterminé les sections efficaces des réactions (p, pn), $(p, p\,2\,n)$ et $(p, 3\,n)$ sur l'or, entre 40 et 155 MeV. La section efficace de la réaction (p, pn) présente un maximum (180 mb) à 80 MeV, et vaut 75 mb à 155 MeV. Nous avons trouvé des maximums à 40 MeV (160 mb) pour la réaction $(p, 3\,n)$, et à 70 MeV (70 mb) pour la réaction $(p, p\,2\,n)$.

Dans le cadre de l'étude des réactions de spallation en cours au laboratoire de la Faculté des Sciences de Paris à Orsay (1), (2), nous nous sommes intéressés aux sections efficaces des réactions (p, pn), $(p, p\,2\,n)$ et $(p, 3\,n)$ sur l'or. Celles-ci ont été induites par les protons du synchrocyclotron, dans un domaine d'énergie compris entre 40 et 155 MeV, par irradiation à rayon variable de cibles contenant des feuilles minces d'or et le moniteur. Les isotopes de l'or, formés par réaction (p, pxn), sont séparés des autres radionucléides produits, par extraction du chlorure d'or par l'éther, après attaque de la cible par l'eau régale et précipitation des isotopes du platine et de l'iridium à l'état de chloroplatinate et de chloroiridate d'ammonium. Un dispositif classique de spectrographie γ (scintillateur Na I-Tl) permet de mesurer l'activité en rayonnement K présentée par cet or. La décomposition des courbes de décroissance conduit à l'activité des isotopes ^{195}Au (période 180 jours) et ^{196}Au (période 5,6 jours) à la fin de l'irradiation.

Ce rayonnement K est dû à la capture d'électrons sur la couche K présentée par ces isotopes déficients en neutrons, et à des conversions internes des rayonnements γ dans la couche K. Nous avons tenu compte du rendement de fluorescence K (3), de la conversion et des rapports de capture K/capture L.

Le schéma de désintégration de l'isotope ^{195}Au a été établi expérimentalement (4). Pour l'isotope ^{196}Au, seul le rapport L/K relatif à la capture conduisant à l'état excité de 685 keV (*fig.* 1) a fait l'objet d'une mesure expérimentale (5). Cette détermination permet d'obtenir également l'énergie des deux transitions. Rose (6) a calculé la variation du rapport de capture L/K en fonction de l'énergie pour les transitions permises. Nous avons admis une variation analogue pour les transitions une fois interdites et déterminé la valeur du rapport L/K relatif à la capture conduisant au niveau excité de 354 keV.

L'isotope ^{195}Hg, formé par réaction $(p, 3\,n)$, donne de l'or par filiation avec une période de 9,5 h. En effectuant deux séparations chimiques à

des temps différents on peut ainsi obtenir simultanément les sections efficaces des réactions $(p, p\ 2\ n)$ et $(p, 3\ n)$.

Deux réactions ont été utilisées pour connaître l'intensité du fais-

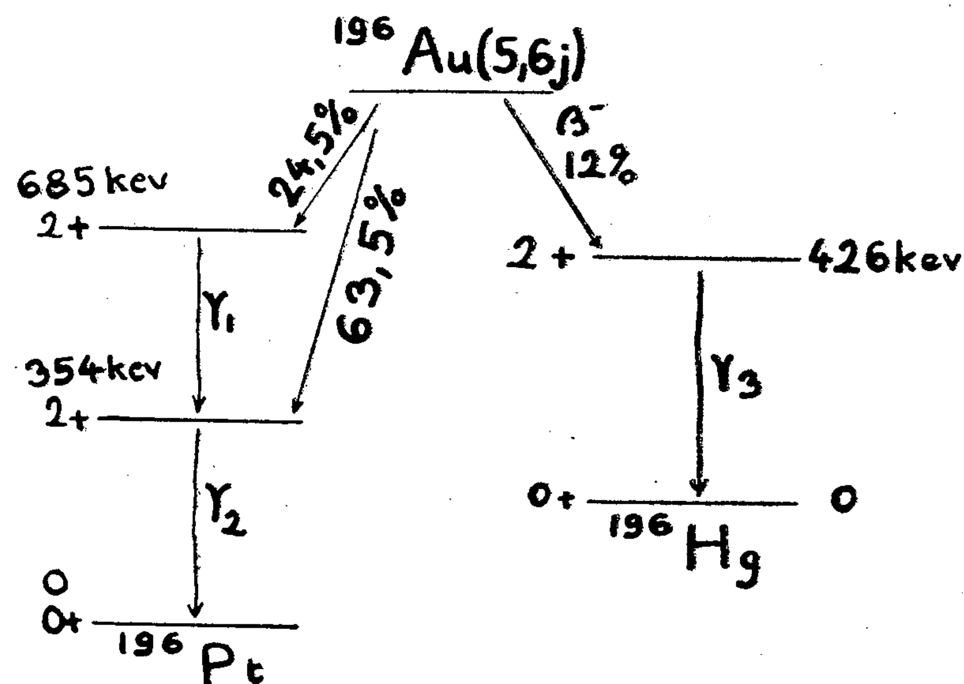


Fig. 1.

ceau : $^{27}Al\ (p, 3\ pn)\ ^{24}Na$ pour les énergies supérieures à 80 MeV; $^{12}C\ (p, pn)\ ^{11}C$ pour les énergies inférieures à 80 MeV. Les valeurs des

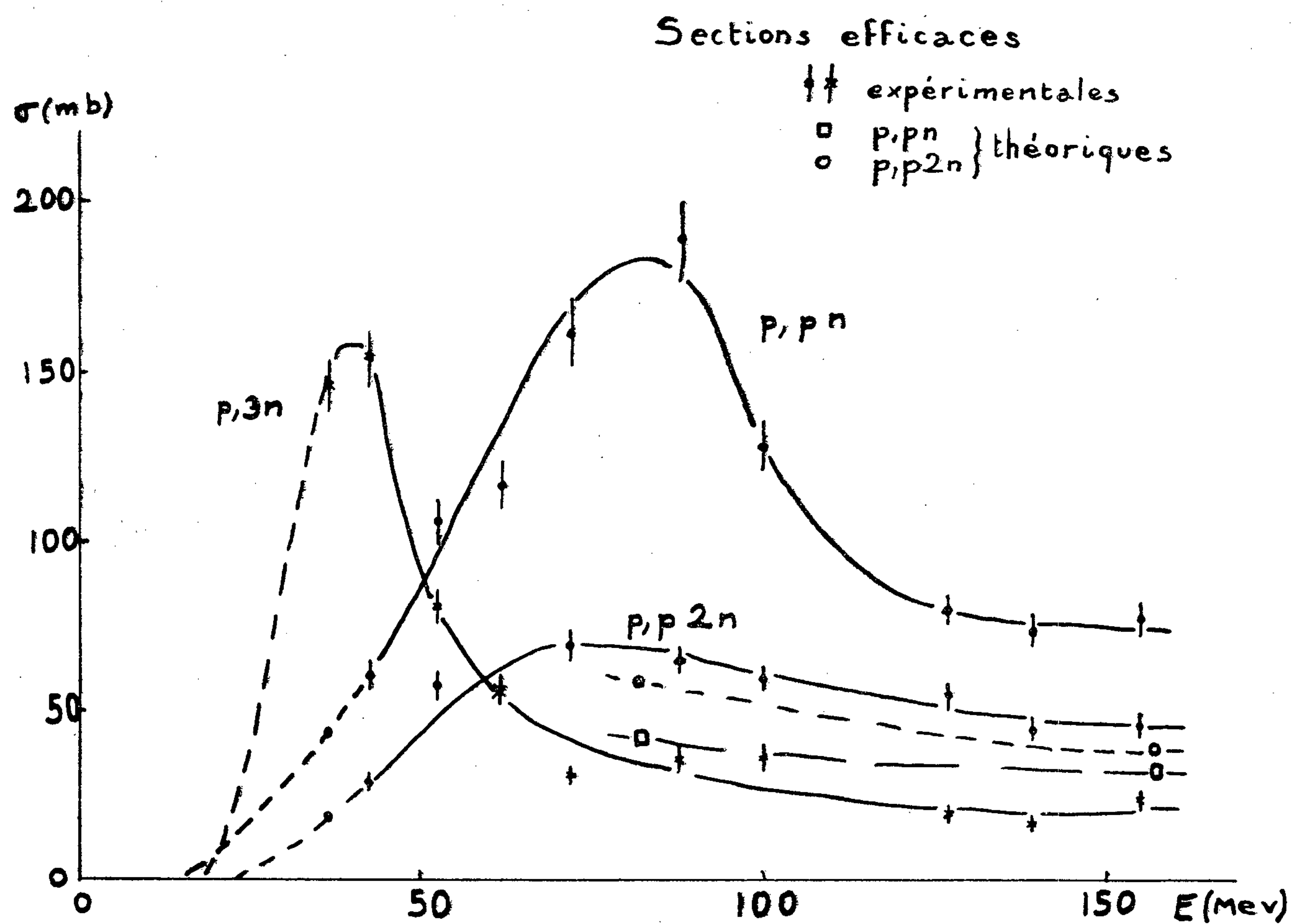


Fig. 2.

sections efficaces de ces réactions ont été prises dans la littérature [7], [8]. Une imprécision assez grande accompagne les mesures. L'efficacité de comptage (déterminée grâce à des sources étalons) est une des princi-

pales causes d'incertitude. Nous estimons à 15 % l'ensemble des erreurs sur les sections efficaces obtenues (*fig.* 2).

Quelques valeurs des sections efficaces des réactions (*p*, *pn*) et (*p*, *p* 2 *n*) ont pu être calculées théoriquement, conformément au schéma classique adopté pour les réactions de spallation (phase d'interaction directe suivie d'évaporation). Nous avons admis les résultats de Metropolis ([9]) et Friedlander ([10]) pour l'interaction directe. La théorie de Jackson relative à l'évaporation a été simplifiée par deux hypothèses puisqu'elle est appliquée ici à l'évaporation de deux nucléons seulement : la température nucléaire demeure constante, et l'énergie de liaison des nucléons successifs évaporés présente pour tous la même valeur. Le résultat de ces calculs (pour la réaction *p*, *pn* 32 mb à 155 MeV et 42 mb à 82 MeV et pour la réaction *p*, *p* 2 *n* 39 mb et 58 mb à ces mêmes énergies) est reporté sur la figure 2.

La courbe de section efficace *p*, 3 *n* présente vers 40 MeV un pic (160 mb) qui peut s'expliquer par la formation d'un noyau composé suivie de l'évaporation de trois neutrons (la théorie de Jackson confirme l'emplacement de ce pic), le palier étant dû à un processus d'interaction directe. La valeur trouvée à 155 MeV (24 mb) est en excellent accord avec une détermination expérimentale antérieure et la valeur théorique ([2]). La section efficace de la réaction (*p*, *p* 2 *n*) varie peu avec l'énergie, et les valeurs théoriques se situent en bon accord avec la courbe expérimentale. Par contre, les deux sections efficaces calculées pour la réaction (*p*, *pn*) se révèlent très inférieures aux valeurs expérimentales (77 mb à 155 MeV et 180 mb à 80 MeV). Il apparaît donc que le calcul sous-estime l'importance de la réaction (*p*, *pn*) et ne prévoit pas la variation avec l'énergie. Le maximum expérimental observé à 80 MeV ne peut s'expliquer par l'évaporation, laquelle doit avoir une probabilité maximale à une énergie bien inférieure. L'interaction directe varie assez peu avec l'énergie et peut expliquer la valeur du palier observé pour des énergies supérieures à 100 MeV. Il est possible qu'un processus différent, par exemple le pick-up, permette d'interpréter les résultats obtenus.

([1]) N. POFFE et al., Communication au *Colloque de la Société française de Physique*, Grenoble, mars 1960 (*J. Phys. Rad.*) (sous presse).

([2]) N. POFFE, M. RIOU et J. TEILLAC, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3552.

([3]) Mme LABERRIGUE et P. RADVANYI, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 944.

([4]) BISI, ZAPPA et GERMAGNOLI *Nuovo cimento* 11, n° 6, 1959, p. 843.

([5]) GUPTA, *Proc. Phys. Soc.*, 71, 1958, p. 330.; *Physica*, 26, n° 1, 1960, p. 69.

([6]) BRYSK et ROSE, *Rev. Mod. Phys.*, 30, 1958, p. 1169.

([7]) HICKS, STEVENSON et NERVICK, 102, 1958, p. 1390.

([8]) CRANDALL et al., *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 329.

([9]) METROPOLIS et al., *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 185.

([10]) FRIEDLANDER, Communication privée au laboratoire.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Orsay.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Polarisation dynamique des noyaux et diffusion moléculaire*. Note de MM. **Jean-Loup Motchane** et **Jean Uebersfeld**, présentée par M. Françis Perrin.

La diffusion moléculaire permet d'expliquer l'existence des phénomènes de polarisation nucléaire dynamique dans un fluide entourant un corps paramagnétique poreux. Un modèle moléculaire est proposé.

Il a été montré [1], [2] que si un spin électronique est en interaction dipôle-dipôle statique avec un spin nucléaire, il est possible d'augmenter la polarisation nucléaire en appliquant à la substance un champ de radio fréquence (champ de saturation), de fréquence $\nu_e \pm \nu_n$; ν_e et ν_n étant les fréquences de résonance magnétique électronique et nucléaire.

La théorie montre [3] que le facteur d'amplification ρ de la polarisation nucléaire doit varier en fonction de la puissance de saturation P suivant la loi

$$\rho = \frac{1 \pm \dfrac{P}{P_0}}{1 + \dfrac{\nu_n}{\nu_e}\dfrac{P}{P_0}}, \qquad (1)$$

P_0 désigne une certaine puissance qui dépend des caractéristiques radioélectriques du montage et des temps de relaxation électronique. Nous nous limitons ici au cas où le champ de saturation inverse les populations des niveaux nucléaires et où il existe une puissance annulant le signal de résonance nucléaire [signe — de la formule (1)].

La formule s'applique lorsque tous les spins nucléaires dans la substance sont soumis à la même interaction de la part des spins électroniques et que ceux-ci forment un système homogène.

Dans la pratique cette situation ne se présente pas, car les centres paramagnétiques sont en général beaucoup moins nombreux que les noyaux : seule, une partie de ceux-ci est en interaction et si l'on considère que la polarisation est additive dans l'échantillon, le facteur d'amplification ρ varie encore comme une fonction homographique de P/P_0.

L'augmentation de la polarisation a été observée dans deux catégories de substances : les solides contenant des centres paramagnétiques, et les fluides entourant un solide paramagnétique poreux (charbon).

Dans tous les cas, les résultats expérimentaux montrent que la polarisation croît beaucoup moins vite qu'une fonction homographique de P/P_0. Plusieurs phénomènes peuvent être la cause de ce désaccord : en particulier, l'existence d'une diffusion transmettant la polarisation à l'ensemble des spins nucléaires [4] et le caractère inhomogène de la raie électronique [5].

On se limitera dans la présente Note à l'étude de la diffusion de la polarisation des noyaux d'un fluide entourant un solide paramagnétique et l'on supposera la raie électronique homogène. Dans le modèle moléculaire choisi

on admet que les centres paramagnétiques sont répartis sur la surface d'une sphère de rayon R et que le fluide remplit l'intérieur de cette sphère.

On considère deux régions :

a. un volume sphérique compris entre deux sphères de rayons R et $R-l$ dans lequel tous les noyaux sont soumis à la même interaction électronique (phase adsorbée).

b. le volume de la sphère de rayon $R-l$ (phase liquide) dans lequel les noyaux ne sont soumis à aucune interaction statique avec les électrons par suite de leur mouvement rapide.

L'équation donnant la polarisation I'_z dans la région *a* s'écrit en régime permanent

$$D\,\Delta I'_z - 2\,\alpha_0 W(I'_z - I_0) - \alpha_1 W(I'_z + S_0) = 0,$$

où

W désigne la probabilité de relaxation électronique;

$\alpha_0 W$ la probabilité de relaxation à la fréquence $\nu_e + \nu_n$;

$\alpha_1 W$ la probabilité induite par le champ de saturation à la fréquence $\nu_e + \nu_n$;

S_0 et I_0 sont les polarisations électroniques et nucléaires à l'équilibre thermique;

D' est le coefficient de diffusion dans la phase adsorbée. Δ désigne le laplacien.

Cette équation implique qu'il y a plusieurs couches de fluides adsorbées de manière à ce qu'une diffusion normale à la surface puisse être définie

Dans la région *b*, la polarisation nucléaire I_z est solution de l'équation

$$D\,\Delta I_z - 2\,\gamma W(I_z - I_0) = 0,$$

γW est la probabilité de relaxation des noyaux dans le liquide, D le coefficient de diffusion ($D \gg D'$).

Si l'on admet que α_0 (beaucoup plus grand que γ) reste constant dans la phase adsorbée et que la diffusion dans le liquide est suffisamment rapide ($D \gg 2R^2\gamma W$), les deux équations s'intègrent facilement. On détermine les constantes d'intégration en écrivant la continuité de la polarisation quand on passe de la phase adsorbée à la phase liquide ainsi que l'égalité des flux de polarisation.

Soit alors P_D la puissance de saturation qui annule effectivement le signal de résonance nucléaire; pour $P > P_D$, on a

$$\rho_D = \frac{1 + a\rho\left(b + \frac{P}{P_D}\right)^{\frac{1}{2}}}{1 + a\left(b + \frac{P}{P_D}\right)^{\frac{1}{2}}},$$

où ρ est donné par la formule (1) et

$$a = \left[\frac{P_0}{P_D}\,\frac{\varepsilon_N}{\varepsilon} + \left(\frac{\varepsilon_N}{\varepsilon}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}, \qquad b = \frac{P_0}{P_D}\,\frac{\varepsilon_N}{\varepsilon},$$

On voit par cette formule que le phénomène de diffusion diminue considérablement le coefficient d'augmentation de la polarisation nucléaire et le ramène à une valeur plus compatible avec les résultats expérimentaux (ρ de l'ordre de 20 pour $P/P_D = 1000$).

On examinera dans une publication ultérieure les conséquences du caractère inhomogène de la raie de résonance électronique.

(1) E. Erb, J.-L. Motchane et J. Uebersfeld, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2121.
(2) A. Abragam et W. G. Proctor, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2253.
(3) J.-L. Motchane et J. Uebersfeld, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 194.
(4) H. C. Torrey, J. Korringa, D. O. Seevers et J. Uebersfeld, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 418.
(5) J. Korringa, Communication particulière.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Étude comparée de la sensibilité des émulsions ionographiques entre + 20 et — 196° C vis-à-vis du rayonnement lumineux et du rayonnement α du polonium.* Note (*) de Mme **Monique Debeauvais-Wack**, présentée par M. Francis Perrin.

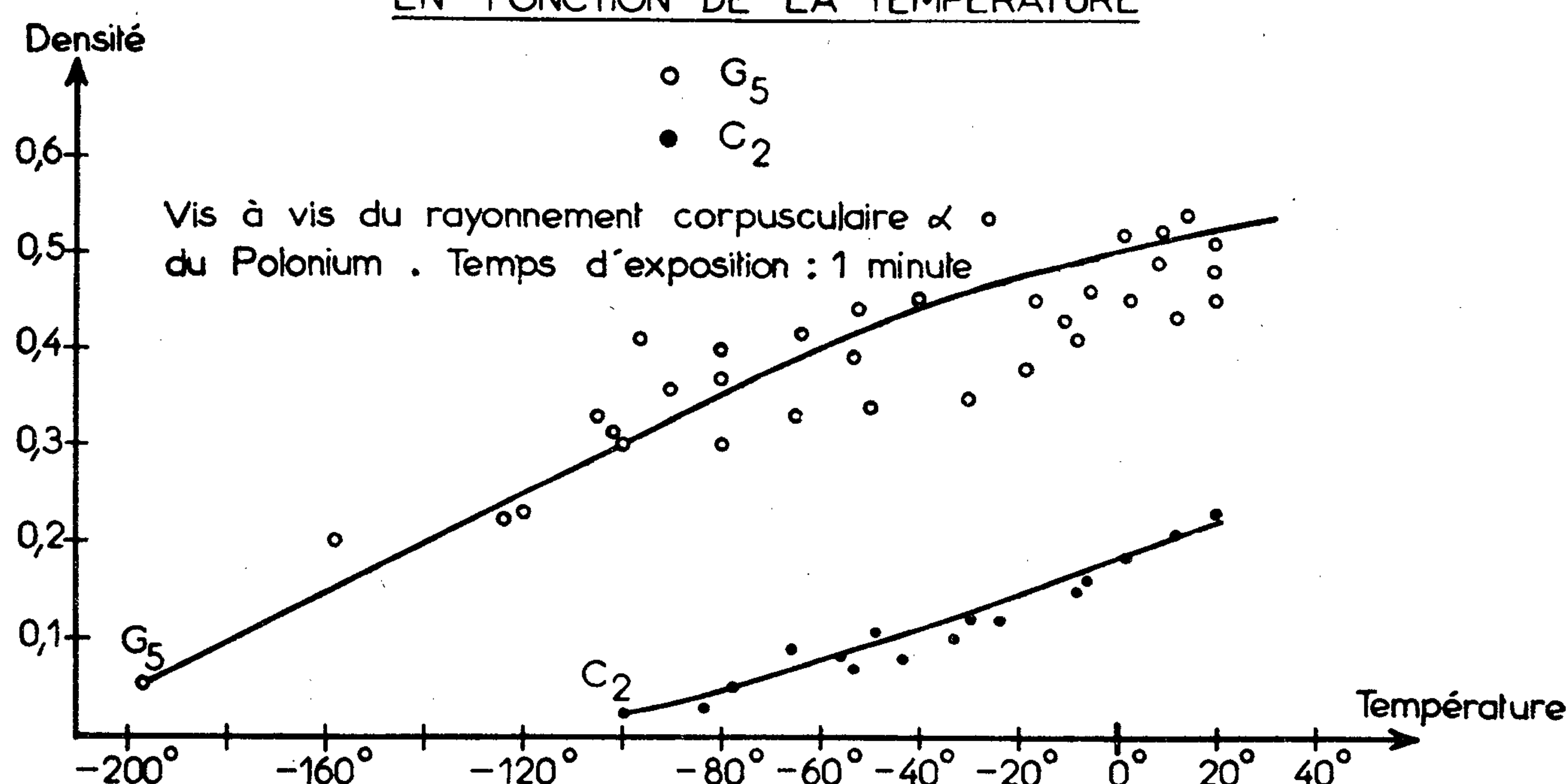
On étudie la variation de sensibilité des émulsions ionographiques Ilford, G_6 et C_2, exposées d'une part à un rayonnement cospusculaire α, d'autre part aux photons lumineux pour des températures comprises entre + 20 et — 196° C. Les résultats trouvés s'interprètent bien selon les hypothèses de P. Cüer sur la dispersion en surface des germes d'image latente et permettent de prévoir une discrimination entre particules de différentes énergies.

L'étude des variations de sensibilité des émulsions ionographiques est particulièrement intéressante dans la zone des basses et très basses températures, car elle permet, d'une part, de préciser l'importance du rôle de la conductibilité ionique dans la formation de l'image latente et, d'autre part, elle est indispensable aux utilisateurs d'émulsion aux hautes altitudes ou aux grandes énergies pour l'étude des interactions directes. Dans la ligne des travaux du laboratoire, nous étudions ici le comportement et la sensibilité globale des émulsions ionographiques Ilford, G_5 et C_2, en fonction de la température pour une exposition au rayonnement corpusculaire du polonium et pour une exposition à la lumière d'une durée comprise entre 10 et 100 s, durée suffisamment longue selon nos expériences antérieures pour que les processus ioniques relatifs à la dispersion et à la coagulation des petits amas (1) soient effectués.

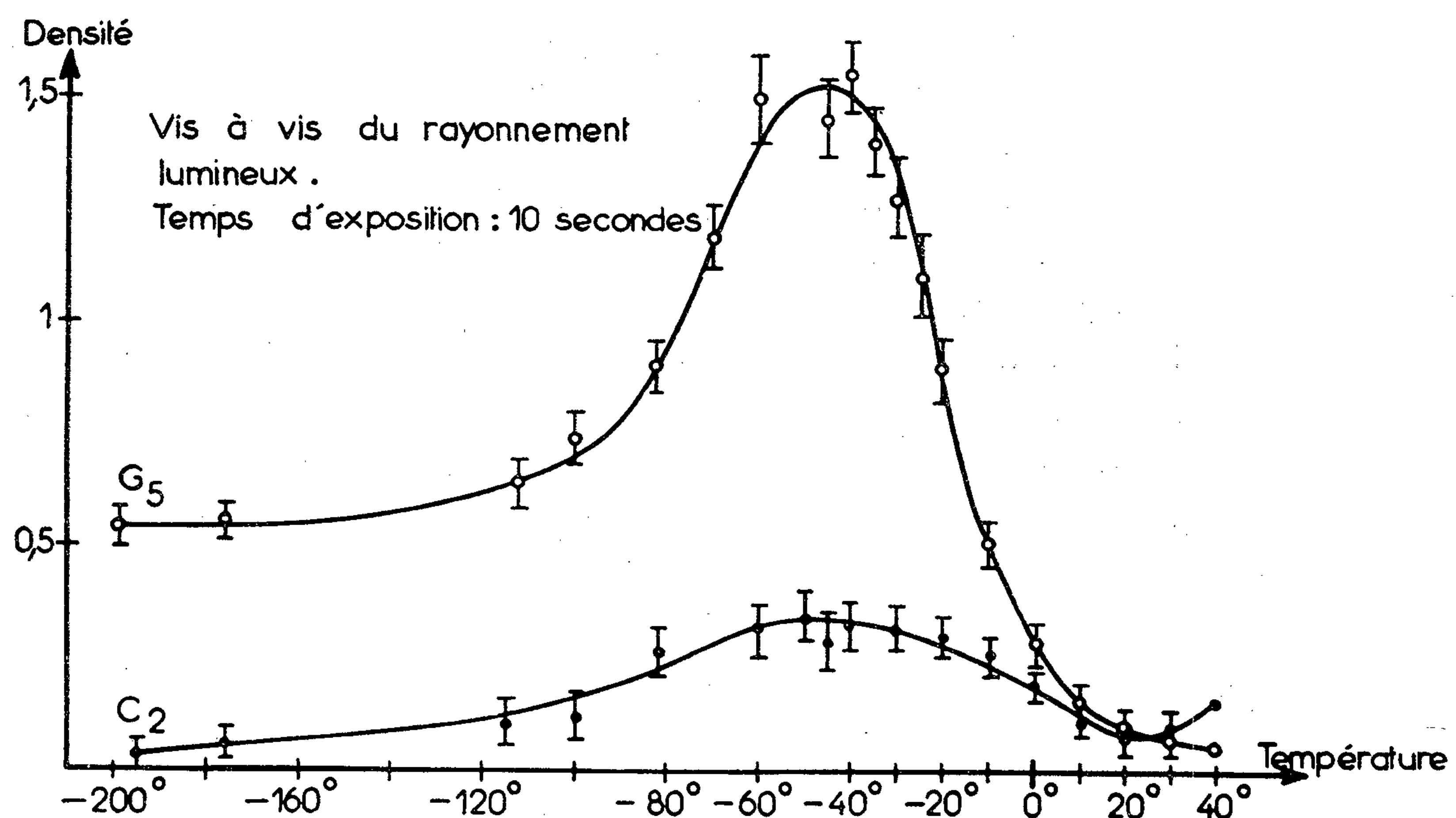
Dans le cadre de cette étude, nous avons construit des dispositifs spéciaux de précision, nous permettant d'exposer les émulsions à support de nitrate de cellulose (2), à des températures pouvant varier entre + 30 et — 196° aux différents rayonnements. Des expériences préliminaires nous ont permis de mettre en évidence une nette évolution de l'image latente suivant la température d'exposition et celle de conservation. Nous avons stoppé cette évolution en plongeant les plaques après exposition dans l'azote liquide. L'exposition aux photons lumineux se faisait à l'aide d'une lampe à filament de tungstène et un obturateur couplé électriquement à un chronographe. Le temps d'exposition aux α du polonium était de 1 mn pour la G_5 et pour la C_2 (développement : processus ordinaire ID 19, 20 mn). Le noircissement était mesuré avec un densitomètre Baldwin. Les résultats relatifs aux deux types d'émulsions sont représentés sur les figures 1 et 2.

Depuis les travaux de Gurney et Mott (3), on admet deux stades successifs dans la formation de l'image latente, l'un étant dû à la migration des électrons dans le réseau cristallin, l'autre à celle des ions. Les travaux de Matejec (4) sur la conductibilité électronique et ionique des cristaux de bromure d'argent en fonction de la température montrent une décrois-

sance exponentielle avec celle-ci et permettent de déterminer la contribution des migrations d'ions Ag, des lacunes d'argent et des électrons pour chaque température. Nos résultats montrent une différence essentielle entre les deux rayonnements étudiés. Les particules α émises par une



—Fig: 1—



—Fig: 2—

source de polonium ont les mêmes caractéristiques pour les deux émulsions Ilford, G_5 et C_2, c'est-à-dire une diminution de la sensibilité lorsque la température décroît qui se traduit dans la configuration des traces elle-même par des traces devenant de plus en plus lacunaires et dont la longueur semble diminuer, lorsque la température s'abaisse. Nous ne

distinguons plus de traces à — 196° dans une C_2, alors qu'elles sont encore visibles dans une G_5 à cette température. L'exposition de 10 s, aux photons lumineux pour des émulsions ionographiques G_5 et C_2 se caractérise pour des températures décroissantes, d'abord par une augmentation de sensibilité (5) avec un maximum situé vers —45°, puis une diminution progressive. Ces faits s'interprètent facilement, selon les hypothèses de P. Cüer et R. Schmitt (6) sur la dispersion en surface des grains d'image latente. La différence essentielle entre les deux rayonnements étudiés réside dans la vitesse de passage des corpuscules à travers l'émulsion ionographique. L'énergie libérée en un temps aussi court que celui du passage d'une particule α ($\sim 10^{-13}$ s) permettra de fournir des électrons à tous les centres de sensibilité existants sans avoir le temps de les différencier, tandis que les photons lumineux arrivant selon une fréquence faible, pourront former un grand nombre de sous-germes qui seront plus ou moins stables, et seront transformés en germes plus ou moins nombreux suivant la durée de vie de ses germes intermédiaires. Pour la lumière, nous aurons donc à tenir compte d'une part, de la stabilité des germes qui sera fonction inverse de la température, d'autre part, de la diminution de la vitesse de migration des ions aux basses températures. On obtiendra ainsi un maximum de sensibilité entre — 40 et — 50°, pour les expositions de longue durée aux photons lumineux. Cette hypothèse semble d'autant plus justifiée qu'elle permet de prévoir la différence observée entre les G_5 et les C_2. D'après P. Cüer et R. Schmitt, les émulsions C_2 et G_5 se différencient par leur nombre de centre de sensibilité qui est plus faible pour la C_2 que pour la G_5, c'est pourquoi le phénomène de stabilisation des amas à basse température sera beaucoup plus marqué pour la G_5 que pour la C_2. De plus, nous prévoyons une décroissance régulière de sensibilité avec la température pour la plupart des émulsions ordinaires comme nous avons pu le vérifier pour l'émulsion Kodaline.

Nous pensons utiliser ces résultats, d'une part, pour obtenir une meilleure discrimination entre traces lacunaires de particules de différentes énergies, d'autre part, pour permettre d'obtenir des traces mesurables à la température de l'hydrogène liquide.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) R. SCHMITT et F. SIMON, 1er *Colloque international de Photographie corpusculaire*, Strasbourg, 1957.

(2) M. DEBEAUVAIS-WACK, *Nuovo Cimento*, 10, 1953, p. 1590-1594.

(3) R. W. GURNEY et R. F. MOTT, *Proc. Roy. Soc.*, 164, 1938, p. 151; *Electronic Proc. in ionic Crystals*, Oxford, 1940, Clarendon Press.

(4) R. MATEJEC, *Naturwissenschaften*, 55, 1956, p. 533; *Z. Physik*, 148, 1957, p. 454.

(5) M. DEBEAUVAIS-WACK, *Congrès de Cologne*, 1956; *Photographie corpusculaire*, Strasbourg, 1957.

(6) P. CÜER, *S. I. P.* (2), 18, 1947, p. 321; (2), 21, 1950, p. 161; P. CÜER et R. SCHMITT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2831.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire du proton dans les complexes* : CHX_3 + *donneur hétéroaromatique* (*effet* π). Note (*) de MM. **Zdzislaw Pająk** et **Francis Pellan**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous montrons par résonance magnétique nucléaire l'existence, comme pour le benzène, d'un effet π intermoléculaire du cycle des composés hétérocycliques : pyrrole, furane et thiophène. Compte tenu de l'effet de complexation et désassociation de l'accepteur, nous avons pu préciser la valeur $\Delta\delta(\pi)$, due à l'effet π, soit $0,94.10^{-6}$ environ.

En liaison avec les travaux de M. et R. Freymann [1] et notre publication antérieure [2], nous nous sommes proposé de mettre en évidence la délocalisation du doublet libre de l'hétéroatome dans les diènes pentagonaux. Pour cela, nous avons étudié le déplacement chimique $\delta = \Delta\nu/\nu$ du proton de l'accepteur CHX_3 (X=Cl, Br, I) dans les solutions de pyrrole, furane ou thiophène. Les mesures sont effectuées à 25 MHz (Trüb-Täuber, bandes latérales, repère interne cyclohexane). La figure 1 laisse nettement apparaître des déplacements de la raie du proton de CHX_3 vers les champs croissants, au fur et à mesure de la dilution de l'accepteur. Les valeurs des déplacements, qui correspondent à CHI_3, sont obtenus en utilisant [2] la technique des mélanges ternaires : $(1-x)$ donneur + $x(0,1\,CHI_3+0,9\,CHBr_3)$ où x est la fraction molaire de l'accepteur.

Les déplacements chimiques (δ), mesurés par rapport à l'accepteur pur ($\delta_0 = 0$), sont toujours positifs $\Delta\delta = \delta_\infty - \delta_0 > 0$, avec δ_∞ : solution à dilution infinie ($x = 0$), δ_0 : accepteur pur ($x = 1$) (δ_0 mesuré par rapport au cyclohexane étant : pour $CHCl_3$, $-5,84.10^{-6}$; pour $CHBr_3$, $-5,44.10^{-6}$; pour CHI_3, $-3,44.10^{-6}$). Ces déplacements chimiques peuvent être dus à trois causes au moins :

1° effet de désassociation de l'accepteur CHX_3 : $\Delta\delta(D) > 0$;

2° effet de complexation avec l'hétéroatome : $\Delta\delta(C) < 0$;

3° effet π du cycle hétéroaromatique : $\Delta\delta(\pi) > 0$.

Puisque l'effet de désassociation est ici assez faible $\Delta\delta(D) \leqq 0,2.10^{-6}$, nos résultats ne peuvent être interprétés qu'en admettant *l'existence d'un effet* π *du cycle hétéroaromatique*. La liaison, entre l'accepteur et les électrons π de l'hétérocycle, (π)······H—CX_3, analogue à celle entre le benzène [3] [ou autres cycles aromatiques [2]] et CHX_3 est ici encore responsable de l'effet $\Delta\delta > 0$. *Nous pouvons donc établir ainsi que le doublet libre de l'hétéroatome est délocalisé et forme, avec quatre électrons* π *provenant des doubles liaisons conjuguées, un « sextet aromatique » mobile, partagé par le cycle.* Ce sextet crée, dans un champ magnétique externe, un courant diamagnétique. Le champ magnétique secondaire, dû à ce courant, modifie différemment la constante d'écran σ du proton selon la nature de celui-ci :

— effet *inter*-moléculaire (liaison (π)······H—CX_3) sur le proton de CHX_3 suivant l'axe perpendiculaire au cycle pentagonal : σ augmente;

— effet *intra*-moléculaire sur le proton du cycle hétéroaromatique : σ diminue. C'est le premier de ces effets qui nous concerne ici.

En appliquant la théorie de Pople ([4]) on peut calculer le moment magnétique induit $M = 3e^2a^2H/2mc^2$. Si le rayon du cycle pentagonal (a) n'est

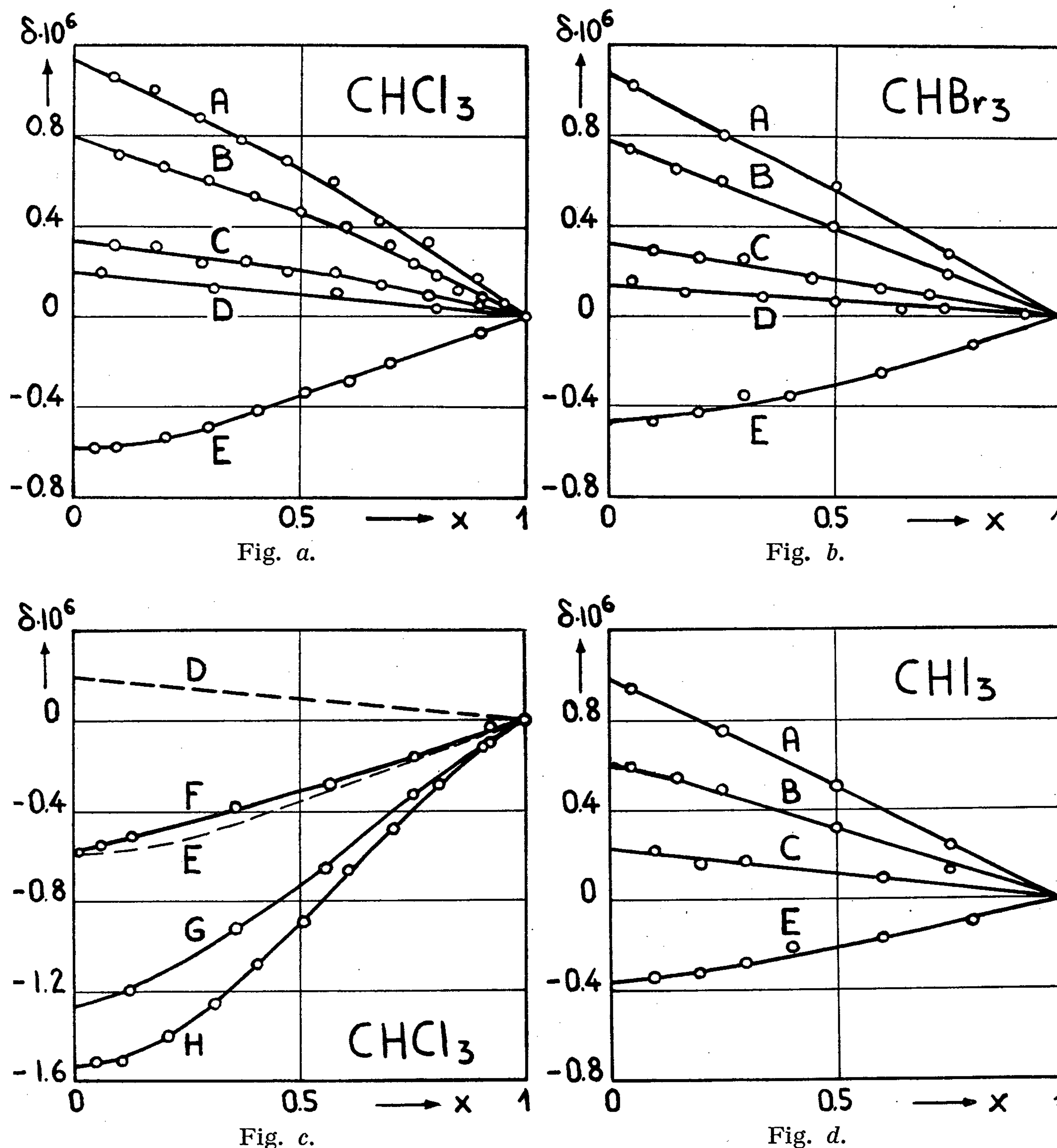
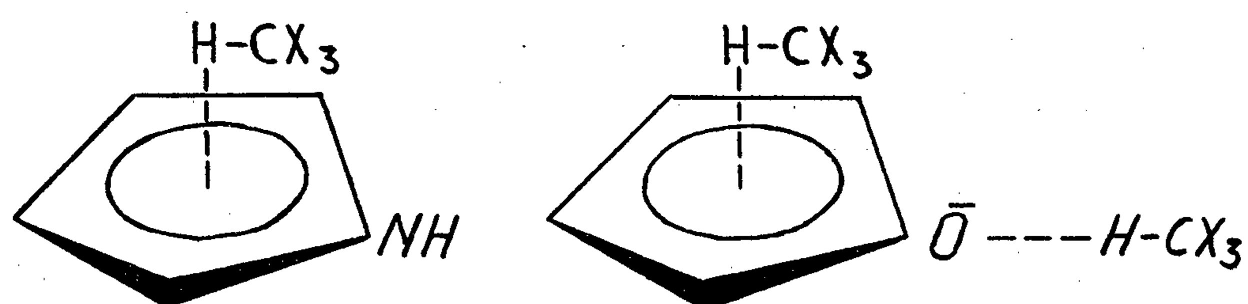


Fig. 1. — Les déplacements δ pour CHX_3 dans : A, pyrrole; B, thiophène; C, furane; D, cyclohexane; E, tétrahydrofurane; F, éther; G, diéthylamine et H, pyrrolidine.

pas sensiblement différent de celui du cycle hexagonal, les champs secondaires, créés dans la molécule aromatique ou hétéroaromatique du type considéré, doivent être du même ordre de grandeur.

Compte tenu de la différence essentielle qui existe entre les N-hétérocycles et les S- ou O-hétérocycles (seuls ces derniers possèdent un deuxième doublet libre pouvant former des liaisons secondaires) nous avons pu

trouver pour le furane la valeur $\Delta\delta(\pi)$ corrigée de la complexation due à l'oxygène donneur.



La figure 1 *c* traduit la complexation du chloroforme avec les N- et O-donneurs : pyrrolidine, diéthylamine, tétrahydrofurane (THF) et éther éthylique (notons la complexation plus faible dans le cas des O-donneurs). Nous constatons que les effets de complexation $\Delta\delta$(C), pour les donneurs de structure semblable, sont voisines. Du fait que l'éthanol ([5]), l'éther et le THF donnent les mêmes $\Delta\delta$(C) nous pouvons admettre que les valeurs $\Delta\delta$(C) correspondant à la liaison O⋯H—CX_3 dans le furane et le THF sont égales. Les valeurs $\Delta\delta$ (C) correspondant à la liaison S⋯H—CX_3 ne sont pas connues. Le tableau I rassemble les valeurs $\Delta\delta$ mesuré, ainsi que $\Delta\delta$ corrigé, de la désassociation et de la complexation de CHX_3.

TABLEAU I.

	$\Delta\delta$ mesuré $.10^6$.			$\Delta\delta$ corrigé $.10^6$.		
Composé.	$CHCl_3$.	$CHBr_3$.	CHI_3.	$CHCl_3$.	$CHBr_3$.	CHI_3.
Benzène.........	1,14	1,06	0,86	0,94	0,92	0,86
Pyrrole.........	1,14	1,06	0,98	0,94	0,92	0,98
Furane..........	0,34	0,32	0,22	0,92	0,78	0,58
Thiophène......	0,80	0,78	0,60	$\geqq$0,60	$\geqq$0,64	$\geqq$0,60
THF............	−0,58	−0,46	−0,36	–	–	–
Cyclohexane.....	0,20	0,14	0	–	–	–

Nous constatons en définitive, que, après corrections, la valeur $\Delta\delta(\pi)$ due au cycle, donc la liaison (π)⋯H—CX_3, est presque la même pour le benzène et pour les cycles hétéroaromatiques : $0{,}94.10^{-6}$ environ.

(*) Séance du 27 juin 1960.

([1]) M. et R. FREYMANN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 677.
([2]) Z. PAJAK, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1211.
([3]) L. W. REEVES et W. G. SCHNEIDER, *Canad. J. Chem.*, 35, 1957, p. 251.
([4]) J. A. POPLE, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 1111.
([5]) J. CANTACUZENE, J. GASSIER, Y. LHERMITE et M. MARTIN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1474.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Absorption diélectrique dissymétrique dans les liquides en surfusion.* Note (*) de MM. **Edmond Groubert** et **Paul Caillon**, transmise par M. Louis Néel.

Dans un travail antérieur ([1]) nous avions repris l'étude des propriétés diélectriques du glycérol dans son domaine de surfusion ([2]) ($t < 18^{o}$ C). Nous avions pu mettre en évidence l'évolution de l'unité cinétique qui répond au champ électrique alternatif auquel on soumet la substance. Au-dessus de — 30° C cette unité cinétique, entraînée par les groupements OH, est constituée par 3 mol de glycérol (liaison hydrogène), entre — 30 et — 60° C par 6 mol et, entre — 60 et — 90° (brittle point) par 12 mol. De plus, l'étude du diagramme de Cole du glycérol nous avait conduit à décomposer, à une température donnée, le phénomène d'absorption diélectrique en deux domaines : un domaine principal correspondant aux fréquences basses (lié à la réponse des unités cinétiques elles-mêmes et s'expliquant par les formules de Debye à un seul temps de relaxation) et un domaine secondaire correspondant aux fréquences hautes (mais ne se laissant pas représenter par les formules classiques, même généralisées, de l'absorption diélectrique).

Afin d'interpréter ce phénomène secondaire, nous avons étudié simultanément, aux mêmes températures et dans la même bande de fréquences (16 à 0,01 MHz), du glycérol, de la chlorhydrine et de la dichlorhydrine du glycérol. Le passage d'une substance à la suivante s'effectue en remplaçant successivement un groupement OH par un atome de chlore. Pour tenir compte, tout au moins qualitativement, de la présence de ces atomes de chlore, nous avons comparé ces résultats à ceux que nous avions déjà obtenus pour l'acétine et la diacétine du glycérol dans lesquelles le groupement OH est cette fois remplacé par le groupement $OOCCH_3$.

Glycérol...........	3 groupements OH	
Chlorhydrine.......	2 »	1 atome Cl
Acétine............	2 »	1 groupe $OOCCH_3$
Dichlorhydrine.....	1 »	2 atomes Cl
Diacétine..........	1 »	2 groupes $OOCCH_3$

Nous avons trouvé, aux mêmes températures, des fréquences critiques très voisines pour les corps monosubstitués. La présence d'un atome de chlore est donc équivalente à celle d'un groupement $OOCCH_3$ en face des deux groupements OH de la molécule. Ces fréquences critiques sont celles du propane diol-1.2 qui possède, lui aussi, deux groupements OH. Le phénomène de dispersion que nous observons dans ces corps est donc bien dû aux OH présents.

Pour les corps disubstitués les fréquences critiques sont environ dans

le rapport 50, les plus élevées étant obtenues, évidemment, pour le produit chloré. Cet échange de groupements a pour effet de faire disparaître un certain nombre de liaisons hydrogènes responsables de la formation des agrégats moléculaires et d'obtenir, dans le cas de la dichlorhydrine, un mouvement presque libre du groupement OH restant.

De l'ensemble de nos mesures nous extrayons le tableau ci-après relatif à la température de — 41° C et donnant les valeurs de ε′ et ε″ pour les trois corps étudiés.

Propriétés diélectriques du glycérol, de la chlorhydrine et de la dichlorhydrine du glycérol à — 41° C.

Fréquences (MHz).	ε′ glycérol.	ε″ glycérol.	ε′ chlorhydrine.	ε″ chlorhydrine.	ε′ dichlorhydrine.	ε″ dichlorhydrine.
16.....	4,80	2,03	6	2,80	9,30	6,20
10.....	5,83	2,30	6,21	2,95	11	6,70
6,4...	6,08	2,38	6,48	3,03	12,53	7
4.....	6,71	3,18	7,38	4,10	16,35	8,25
2,4...	8,11	4,93	8,56	4,93	19,08	8,26
1,6...	9,21	6,02	9,95	6,11	21,36	8
1.....	9,98	7,23	11,75	7,61	24,98	6,20
0,64...	11,30	8,46	14,66	8,80	26,83	5,50
0,40...	14,46	10,96	18,71	10,05	28,18	3,80
0,24...	21,33	14,46	23	11,21	–	–
0,16...	23,95	16,18	28,11	12	–	–
0,10...	35	20	30	12	29,86	1,20
0,05...	43,03	18,30	–	–	–	–
0,02...	52,33	12,94	36	8,50	–	–
0,01...	55,35	8,79	40	3	–	–

En traçant les diagrammes de Cole correspondants, on constate que la chlorhydrine, tout comme le glycérol, présente une absorption dissymétrique, alors que, pour la dichlorhydrine, le diagramme de Cole est constitué par un arc de cercle dont le centre est situé au-dessous de l'axe des ε′. Ceci met simplement en évidence, pour la dichlorhydrine (comme on pouvait le prévoir pour un monoalcool) une distribution des temps de relaxation du phénomène de dispersion dipolaire. Mais il se trouve que cet arc de cercle se place dans la bande des fréquences hautes correspondant au phénomène secondaire présenté par le glycérol et la chlorhydrine.

Nous sommes ainsi conduits à attribuer ce phénomène secondaire au mouvement intramoléculaire des groupements OH eux-mêmes. Ce mouvement s'effectuerait à la manière d'un « frottement dur » autour de la liaison qui relie les OH aux atomes de carbone formant l'ossature de la molécule et serait donc favorisé par l'augmentation de volume de l'unité cinétique au fur et à mesure que la température diminue. Nos mesures, en montrant que l'absorption diélectrique secondaire croît quand la température s'abaisse, semblent bien confirmer l'hypothèse de ce mouvement intramoléculaire.

La structure de ces substances en surfusion serait donc comparable à celle attribuée aux hauts polymères linéaires tout au moins dans un petit volume pouvant s'étendre par exemple sur une dizaine de molécules, aux températures les plus basses.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) GROUBERT, *Thèse*, Paris, 1959.

(2) DAVIDSON et COLE, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951; A. SCHULZ, *Annales Univers. Sarrav.* (*Sarrebruck*), 11, 1953.

(*Laboratoire de Physique des Diélectriques, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

MÉTALLOGRAPHIE — *Étude de l'attaque d'un monocristal d'argent par des ions argon de faible énergie.* Note (*) de M. **Pierre Haymann**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

En faisant varier l'orientation relative d'un cristal et d'un faisceau d'ions argon accéléré sous 8 kV, on observe des modifications de l'attaque sélective. On en déduit les conditions nécessaires pour qu'un plan cristallin soit révélé par attaque ionique.

Des études récentes [K. Mihama (1), (2)], portant sur l'attaque ionique des métaux non oxydables ou peu oxydables se présentant sous la forme d'un cristal unique ou à l'état polycristallin, ont montré que des ions de faible énergie de 3 à 15 keV, de nature aussi différente que des ions oxygène et argon, produisaient une attaque sélective et révélaient ainsi certains plans des réseaux cristallins. Le but de cette Note est de permettre une prévision des orientations des plans qui peuvent être révélés pour une direction déterminée des ions par rapport au réseau cristallin. Un échan-

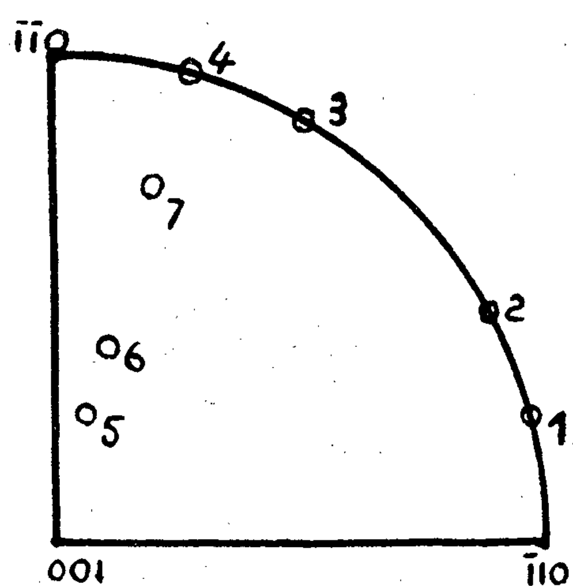


Fig. 2.

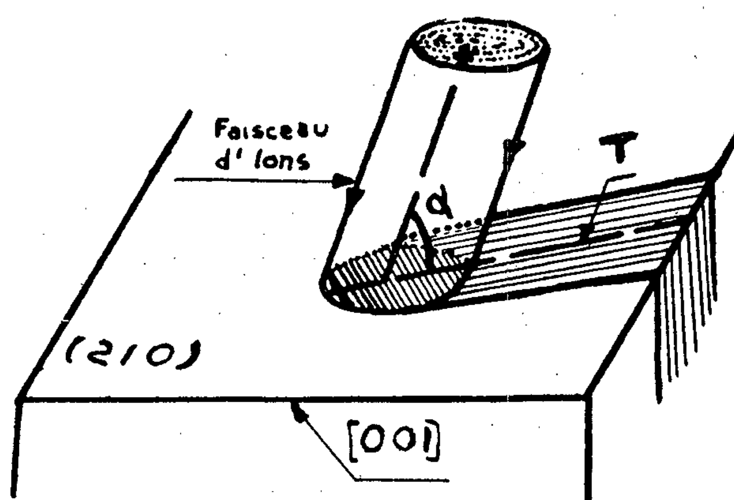


Fig. 1.

Fig. 1. — Position relative du cristal et du faisceau ionique. α, angle d'attaque; T, trace des ions sur la surface.

Fig. 2. — Différentes positions du faisceau ionique indiquées en projection stéréographique.

tillon constitué par un monocristal d'argent (cubique à faces centrées) dont la face extérieure soumise au bombardement ionique est un plan d'indice (210), est poli à l'alumine puis bombardé durant 5 h consécutives par un faisceau d'ions argon accélérés sous 8 kV. L'angle entre le faisceau ionique et la surface peut varier entre 20 et 90°, le flux d'ions qui atteint la surface suivant la direction fixée préalablement est d'environ 1 μ A/mm².s.

Nous avons représenté schématiquement les conditions expérimentales de l'attaque sur la figure 1 et les différentes orientations des ions par rapport au monocristal d'argent sur la projection stéréographique de la figure 2.

Après l'attaque ionique, nous avons observé au microscope électro-

nique la morphologie superficielle du monocristal d'argent à l'aide de répliques directes carbone-platine, d'après une méthode mise au point dans notre laboratoire ([2]). En comparant ainsi les divers états de surface, nous sommes amenés à exprimer les conditions nécessaires concernant l'attaque de cristaux métalliques cubiques à faces centrées par des ions de faible énergie et de masse atomique moyenne (ce dernier point étant à préciser).

Pour être révélé par attaque ionique, un plan cristallin doit satisfaire aux conditions suivantes :

1° Appartenir aux familles de plans les plus denses, à savoir les familles d'indices (111), (100), (110), (120), ...

2° Être perpendiculaire ou parallèle à la direction des ions.

3° Il existe cependant une condition restrictive : parmi l'ensemble des plans ainsi révélés, sont obtenus préférentiellement ceux qui coupent la surface suivant une direction de densité maximale appartenant aux familles des directions [110] ou [100].

Nous donnons dans le tableau suivant pour les différentes orientations des ions numérotés sur la figure 2 les plans qui peuvent être ainsi révélés. Nous indiquons, d'autre part, pour chacun de ces plans leurs écarts angulaires par rapport à la deuxième condition, écarts dus sans doute à une imprécision sur la définition du faisceau (convergence du faisceau).

Orientation des ions.	Trace des ions.	Plans perpendiculaires relevés et écart angulaire.	Plans parallèles relévés et écart angulaire.
1.......	[001]	$(\bar{1}02)$: 13°	(111) : 8°; (101) : 20°; $(\bar{1}20)$: 0°; (201) : 2°; (021) : 19°
2.......	$[00\bar{1}]$	$(\bar{1}01)$: 24°; $(\bar{1}02)$: 23°; $(1\bar{1}1)$: 24°	(111) : 7°; $(1\bar{1}1)$: 20°; (101) : 4°; $(\bar{1}20)$: 0°; (021) : 8°; (201) : 14°
3.......	$[00\bar{1}]$	(210) : 16°	$(1\bar{1}1)$: 7°; (011) : 10°; (012) : 1°; (102) : 7°
4.......		(210) : 0°; (110) : 18°	$(\bar{1}11)$: 14°; $(1\bar{1}1)$: 15°; $(0\bar{1}1)$: 17°; $(\bar{1}10)$: 18°; (011) : 20°; $(1\bar{2}0)$: 0°; $(0\bar{1}2)$: 10°; (012) : 11°
5.......	$[1\bar{2}0]$	$(\bar{2}10)$: 6°; $(\bar{1}10)$: 12°	(111) : 9°; $(\bar{1}\bar{1}1)$: 7°; (110) : 14°; (120) : 5°; (012) : 14°; $(0\bar{1}2)$: 15°
6.......	$[1\bar{2}0]$	$(\bar{2}10)$: 8°; $(\bar{1}00)$: 18°; $(\bar{1}10)$: 26°	(111) : 20°; $(\bar{1}\bar{1}1)$: 20°; (110) : 5°; $(0\bar{1}1)$: 17°; (011) : 13°; (012) : 8°; (120) : 0°
7.......	$[1\bar{2}0]$	(100) : 10°; (210) : 16°; $(\bar{2}01)$: 30°	$(0\bar{1}1)$: 6°; (011) : 8°; (010) : 20°; $(0\bar{1}2)$: 3°; $(0\bar{2}1)$: 10°

La figure 3 représente un cliché stéréoscopique de la réplique du monocristal d'argent effectuée pour l'orientation 7 du faisceau [angle d'attaque 75°-trace des ions (120)].

Ces résultats peuvent s'interpréter dans le cadre de la théorie des chocs élastiques entre sphères dures (Seitz et Kœhler) [3]. Nous avons déjà mentionné l'importance de cette théorie, d'abord analysée par Silsbee [4], puis par Liebfried [5] pour expliquer l'interaction nucléon-matière aux basses énergies (Haymann) [6]. Ainsi Liebfried étudie les interactions entre deux rangées denses contiguës (qui sont d'autant plus voisines que le plan qui les contient est lui-même plus dense); d'après ce qui précède, ces pertes

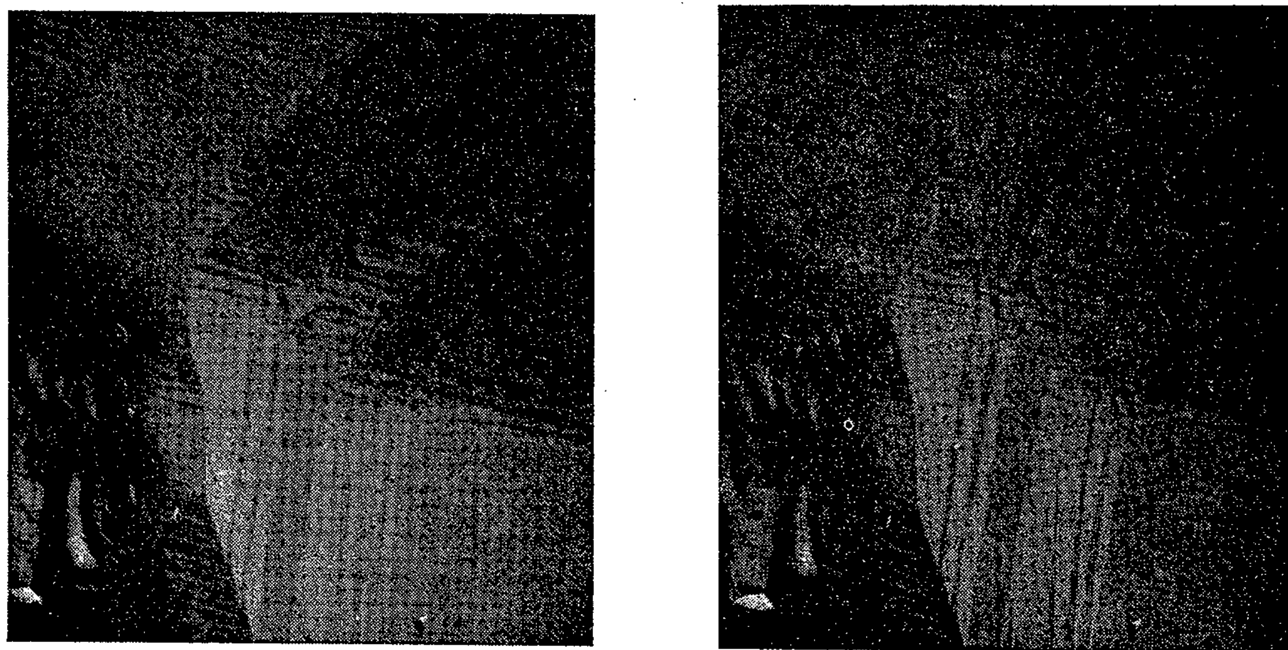


Fig. 3. — Réplique directe d'argent (cliché stéréoscopique) bombardé par des ions argon sous 8 kV.
Orientation des ions position n° 7-(G × 27 000).

d'énergies entre rangées denses conduiraient à une attaque sélective de certains plans.

Il y a lieu d'envisager en conclusion une mobilité superficielle dans la direction des rangées de densité maximale de la surface et ceci quelle que soit la direction des ions (d'après la condition restrictive 3°). On peut ainsi expliquer les diagrammes fibreux d'oxyde observés par de nombreux auteurs après attaque sous incidence normale.

Nous pouvons infirmer d'autre part une nouvelle fois les théories assimilant l'attaque ionique à une action thermique qui ne révèle que les plans (111) ou (100) [A. J. W. Moore [7]]. L'étude se poursuit actuellement pour approfondir ce mécanisme d'attaque.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) K. Mihama, *Thèse d'Université*, Paris, 1960, Métaux (sous presse).
(2) R. L. Cunningham, P. Haymann, C. Lecomte, W. J. Moore et J. J. Trillat, *J. Appl. Phys.*, 31, n° 5, 1960.
(3) F. Seitz et F. S. Koehler, *Solid State Physics*, 2, 1956, p. 305.
(4) R. H. Silsbee, *J. Appl. Phys.*, 8, n° 11, 1959.
(5) G. Leibfried, *J. Appl. Phys.*, 30, n° 9, 1959.
(6) P. Haymann, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(7) A. J. W. Moore, *Acta Met.*, 6, n° 4, 1958.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de faibles quantités d'impuretés sur les phénomènes précédant la recristallisation de l'aluminium écroui.* Note (*) de MM. **Christian Messager** et **Omourtague Dimitrov**, transmise par M. Georges Chaudron.

Nous avons précédemment étudié l'evolution, au cours de recuits, de la structure de l'aluminium raffiné fortement écroui par examen au microscope électronique de feuilles d'aluminium très minces ([1]).

Dans l'état écroui le métal est constitué de petits blocs à structure relativement imparfaite. Au cours du recuit ces blocs subissent un perfectionnement accompagné d'une variation des propriétés mécaniques ([2]). Enfin la croissance exagérée de certains de ces blocs constitue le début de la recristallisation (*fig.* 1). Nous avons déterminé pour une série d'échantillons d'aluminium de différentes puretés les températures de recuit



Fig. 1. — Aluminium 99,992 % écroui de 98 % et recuit 2 h à 130° C (G × 20 000).

nécessaires à l'apparition des structures précédemment décrites. La figure 2 résume les résultats des observations faites après des recuits isochrones de 2 h. La teneur en impuretés des échantillons a été déterminée par mesure de la résistivité électrique à 20,4° K. La courbe 3 montre que la température à laquelle on obtient le complet perfectionnement des blocs diminue régulièrement quand la pureté croît. Lorsque le recuit a été effectué sur des échantillons amincis jusqu'à l'épaisseur d'observation (500 à 2 000 Å) le perfectionnement se produit à une température nettement plus élevée (courbe 1). La teneur en impuretés a une influence plus importante sur le grossissement de certains blocs, qui constituent les premiers

germes, que sur le perfectionnement de la structure (courbe 2). Cette influence s'accentue pour les très faibles teneurs. L'intersection des courbes 2 et 3 montre que dans le cas des aluminiums les plus purs le développement des nouveaux cristaux a lieu avant le complet perfectionnement de la structure écrouie. Dans l'aluminium purifié par zone

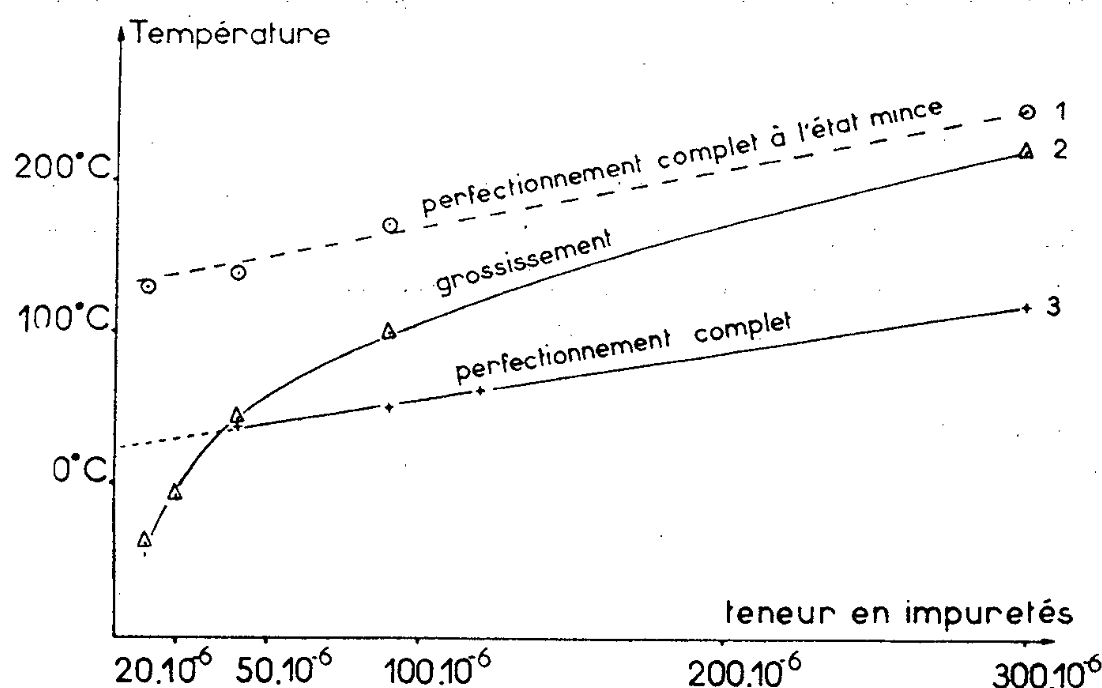


Fig. 2. — Influence de la teneur en impuretés sur l'évolution de la structure de l'aluminium observée par microscopie électronique.

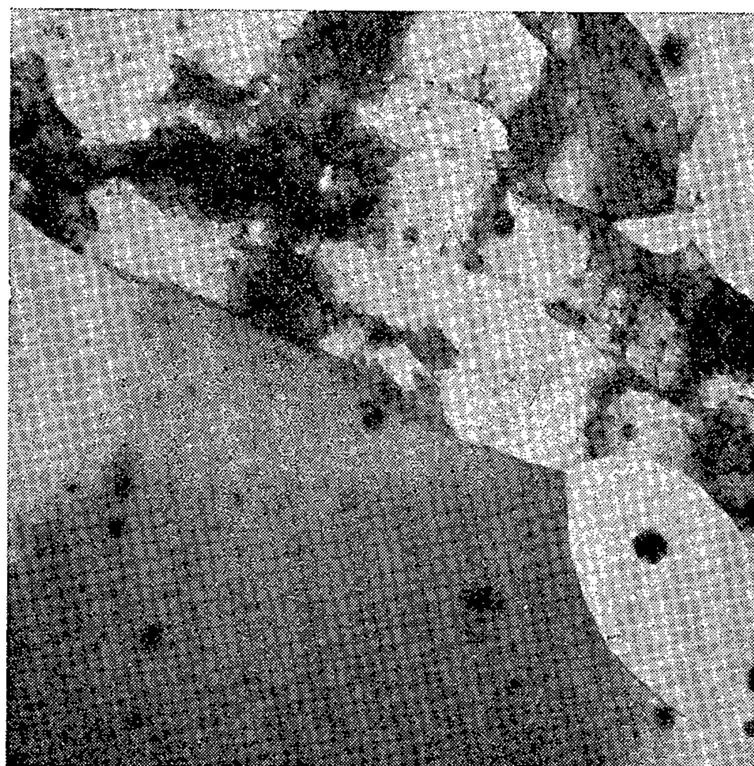


Fig. 3. — Aluminium purifié par zone fondue écroui de 98 % et recuit 2 h à — 50° C (G × 20 000).

fondue (dont la concentration totale en impuretés est voisine de 10.10^{-6}) aucune évolution de la structure n'est observable avant recristallisation (*fig.* 3). Ceci permet d'expliquer l'absence de restauration des propriétés mécaniques dans l'aluminium de zone fondue [3]. Le perfectionnement de la structure écrouie ne peut s'observer dans ce métal que pour des échantillons d'épaisseur inférieure à 1500 Å, dans lesquels la recristallisation ne se produit pas [4].

En conclusion, nous avons montré, directement, que le développement des nouveaux cristaux a lieu au sein d'une matrice écrouie dans l'aluminium préparé par zone fondue, alors qu'il se produit dans une matrice restaurée pour les aluminiums de pureté moins grande. Cette différence s'explique par le fait que l'influence des impuretés est plus grande sur le grossissement des blocs formés au cours de l'écrouissage que sur leur perfectionnement.

(*) Séance du 27 juin 1960.

[1] C. Messager et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1658.

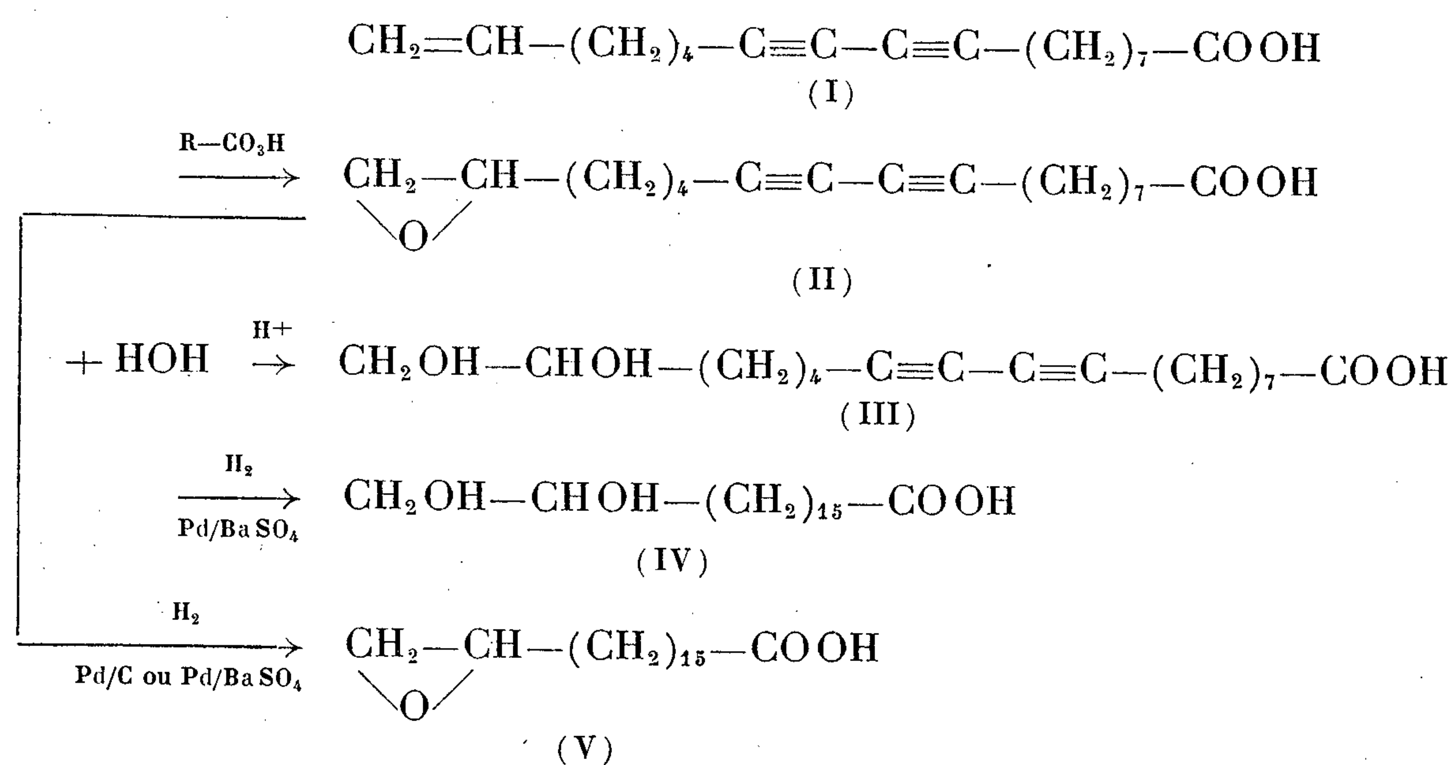
[2] C. Messager et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1847.

[3] O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2355.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'époxydation de l'acide isanique.* Note (*) de MM. **Albert Jennen** et **Freddy Everaerts**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note nous décrivons l'époxydation de l'acide isanique (I) au moyen de peracides organiques, $R-CO_3H$, notamment l'acide peracétique en milieu acétique et l'acide monoperphtalique en solution éthérée. Dans ces conditions, l'époxydation se fait uniquement sur la liaison éthylénique. Ceci corrobore l'observation que l'action de peracides organiques, qui est à considérer comme une réaction d'addition électrophile ([1]), est plus rapide sur les liaisons éthyléniques que sur les liaisons acétyléniques conjuguées ([2]).

L'acide époxy-17.18-octadéca-diynoïque-9.11 (II) (oxyde de l'acide isanique) est très soluble dans les solvants organiques polaires, tels que l'acétone et l'alcool, mais insoluble dans l'éther de pétrole 40-60 à la température ordinaire. C'est une huile épaisse et visqueuse qui se solidifie par refroidissement dans l'eau glacée.



L'hydratation de l'oxyde de l'acide isanique en milieu acide fournit l'acide cyanogénique (III), produit connu, obtenu par oxydation permanganique de l'acide isanique ([3]). Par contre, l'hydrogénation catalytique sur Pd/C en milieu acétique ou sur $Pd/BaSO_4$ en milieu alcoolique, fournit l'acide 17.18-époxystéarique (V). Dans ces conditions, l'anneau époxydique reste intact. L'acide cyanogénique peut être transformé par hydrogénation catalytique en acide 17.18-dihydroxystéarique (IV).

Époxydation de l'acide isanique. — 1. En agitant on ajoute goutte à goutte 90 ml d'une solution d'acide peracétique ([4]) 0,65 M (0,058 moles)

à 15 g d'acide isanique (0,044 moles), dissous dans 15 ml d'acide acétique glacial. L'opération demande 1 h 15 mn et la température ne peut pas dépasser 25°. Le mélange est encore laissé en contact pendant 3 h à 25°, la réaction est légèrement exothermique.

La solution est versée dans une boule à décanter et diluée avec de l'éther. La solution éthérée est lavée jusqu'à absence d'acidité et séchée sur sulfate de soude. L'éther est chassé par distillation et le résidu traité à l'éther de pétrole 40-60, qui dissout l'acide isanique et laisse l'acide époxy (II) sous forme d'une huile.

2. 27,4 g d'acide isanique (0,1 mole) dissous dans 100 ml d'éther, sont mélangés avec 24 g d'acide monoperphtalique (0,132 moles) dissous dans 370 ml d'éther ([5]). Après 2 jours de repos à la température ordinaire, la moitié du solvant est évaporée et le reste chauffé pendant 24 h à reflux. L'acide phtalique cristallisé est essoré et la solution éthérée est levée à l'eau jusqu'à pH 4, séchée sur sulfate de soude et l'éther distillé au bain-marie. Le résidu est traité par 150 ml de chloroforme, ce qui provoque la précipitation des dernières traces d'acide phtalique. Le chloroforme est finalement distillé, et l'huile restante extraite avec de l'éther de pétrole 40-60 pour éliminer l'acide isanique éventuellement présent.

Acide cyanogénique. — 3 g d'oxyde de l'acide isanique brut, 10 ml d'acide acétique, 2 ml d'eau et 0,1 ml d'acide sulfurique concentré sont chauffés pendant 3 h au bain-marie à 80°. Le mélange est versé dans de l'eau bouillante et la couche huileuse surnageante est chauffée à reflux pendant 1 h avec 100 ml de soude caustique à 6 %. Par acidification, on obtient un précipité blanc qui est extrait à l'éther. La solution éthérée est concentrée et, par refroidissement, on obtient des cristaux blancs F 88-90°. Par recristallisation dans l'éther, le point de fusion monte à 91-92°. Le produit purifié est constitué de cristaux incolores, bleuissant très rapidement, surtout à la lumière. Le polymère bleu devient rouge en présence d'eau ou d'éthanol. Le mélange avec l'acide cyanogénique, obtenu par oxydation permanganique de l'acide isanique ([3]), n'a pas entraîné un abaissement de point de fusion.

Acide 17.18-*dihydroxystéarique.* — 2,5 g d'acide cyanogénique sont dissous dans 100 ml d'alcool absolu et secoués dans un appareil d'hydrogénation « Parr à basse pression » avec 0,2 g de $Pd/BaSO_4$ sous pression d'hydrogène 2-3 atm. Après 1 h, le catalyseur est filtré et l'alcool distillé sous vide. Le résidu est recristallisé deux fois de l'acétone. F 105-106°. $C_{18}H_{36}O_4$, calculé %, C 68,31; H 11,46; trouvé %, C 68,51; H 11,19 ([6]).

Le sel sodique de l'acide 17.18-dihydroxystéarique peut être préparé par dissolution de l'acide dans la soude diluée bouillante. Par refroidissement, le sel de sodium précipite. Il est recristallisé dans l'alcool absolu et fournit des cristaux blancs F 197-200°, solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'eau contenant d'autres sels sodiques.

Acide 17.18-époxystéarique. — 3 g d'oxyde de l'acide isanique brut sont dissous dans 100 ml d'acide acétique et secoués dans un appareil d'hydrogénation « Parr à basse pression » avec 0,3 g de Pd/C. Après 1 h, le catalyseur est éliminé et le filtrat est versé dans 500 ml d'eau glacée. Le précipité est filtré, lavé à l'eau et séché à l'air pendant une nuit. Après deux cristallisations dans l'acétone, on obtient des cristaux blancs F 62,5-63°,5. $C_{18}H_{34}O_3$, calculé %, C 72,43; H 11,48; trouvé %, C 72,56; H 11,45 [6].

On obtient le même résultat en présence du catalyseur $Pd/BaSO_4$ en milieu alcool absolu.

(*) Séance du 27 juin 1960.

[1] D. SWERN, *Organic reactions*, VII, J. Wiley and Sons, New-York, 1953, p. 386.

[2] F. BOHLMANN et H. SINN, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 1869; F. BOHLMANN, *Angew. Chem.*, 69, 1957, p. 83.

[3] M. CASTILLE, *Annalen*, 543, 1939, p. 108; E. DE VRIES, *L'huile de boleko*, Ministère des Colonies, Bruxelles, 1956, p. 136.

[4] T. FINDLEY, D. SWERN et J. SCANLAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 412.

[5] BÖHME, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 70, 1937, p. 382.

[6] Analyses effectuées par M. Neirinckx du même Laboratoire.

(*Laboratoire de Recherches chimiques du Ministère du Congo belge et du Ruanda-Urundi,*
5, rue du Moulin, Tervuren, Belgique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une synthèse de l'ester α, α'-difluorocitrique à partir de l'ester oxalfluoracétique.* Note (*) de MM. **Daniel Rougé** et **Henry Gault**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent une méthode de préparation de l'ester et de l'acide α, α'-difluorocitriques dont ils donnent les principales caractéristiques.

Dans une Note récente ([1]), nous avons décrit une méthode d'obtention de l'ester α-fluoracrylique basée sur l'hydrolyse de l'ester fluoro-3 céto-butyrolactone-carboxylique provenant de la condensation du formaldéhyde avec l'ester oxalfluoracétique.

Nous avons été amenés, en vue d'améliorer le rendement global de cette réaction, à reprendre l'étude de la préparation de ce dernier ester, par condensation de l'ester oxalique avec l'ester fluoracétique, dans diverses conditions expérimentales. Au cours de ce travail, nous avons pu mettre en évidence la présence inattendue dans le produit de la réaction, de faibles quantités d'ester α, α'-difluorocitrique ($\text{É}_{0,3}$ 145°) facilement séparable de l'ester oxalfluoracétique ($\text{É}_{0,3}$ 90°) par simple distillation fractionnée, et identifié par l'analyse chimique et ses caractéristiques spectrophotométriques.

En nous basant sur les travaux de Wislicénus ([2]) et d'autres auteurs ([3]), relatifs à la cétolactonisation de l'ester oxalacétique, nous avons admis, en confirmant expérimentalement notre hypothèse, que le processus de formation de cet ester se ramenait à une réaction de duplication de l'ester oxalfluoracétique par élimination de 1 mol d'alcool entre 2 mol de l'ester, sous l'action de la chaleur, des bases ou des acides. La lactone ainsi formée se coupe facilement sous l'action des agents d'hydrolyse les plus faibles en conduisant, par libération d'acide oxalique, à l'ester α, α'-difluorocitrique.

Il est à noter, à ce propos, que l'un de nous, en se plaçant dans les mêmes conditions expérimentales, n'avait pu obtenir l'acide citrique par coupure oxalique de la lactone oxalocitrique ([4]), cette différence de comportement chimique pouvant être reliée peut-être à l'existence d'une liaison hydrogène entre un atome de fluor et l'atome d'hydrogène de la fonction hydroxyle.

Voici, à l'appui de ces considérations théoriques, quelques précisions expérimentales relatives à l'ester oxalfluoracétique et à l'ester α, α'-difluorocitrique.

Ester oxalfluoracétique ([5]), ([6]), ([7]). — On dissout 23 g de sodium (1 mole) dans 400 ml d'éthanol anhydre. Après refroidissement, on ajoute à la solution d'éthylate de sodium, 146 g (1 mole) d'ester oxalique et 106 g (1 mole) d'ester fluoracétique. Il se produit un léger échauffement et au bout de quelques heures, il se forme un précipité d'énolate de sodium de

l'ester oxalfluoracétique qui peut être filtré (190 g, 80 %) et traité par un acide. Mais sa solubilité dans l'alcool n'étant pas négligeable, on acidifie tout le mélange réactionnel par de l'acide chlorhydrique 5 N en refroidissant à 0°. On extrait à l'éther et décante la couche éthérée qu'on lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium, puis évapore. Le résidu est distillé : l'ester oxalfluoracétique (115 g, 56 %) bout à 90° sous 0,3 mm. Une deuxième fraction passe à 145° sous la même pression : c'est de l'ester α, α'-difluorocitrique (16 g, 10 %).

Remarque. — Pour augmenter le rendement en ester oxalfluoracétique, il faut éviter, au cours de la réaction, un milieu trop alcalin qui favorise sa lactonisation. On opère alors de la façon suivante :

On dissout 23 g de sodium dans 400 ml d'éthanol anhydre. Après refroidissement, on ajoute à la solution alcoolique 146 g d'ester oxalique et on laisse reposer 24 h. On verse peu à peu en agitant la solution ainsi obtenue *dans* 106 g d'ester fluoracétique et laisse reposer de nouveau 24 h. On acidifie par de l'acide chlorhydrique 5 N et l'on extrait à l'éther. Le rendement en ester oxalfluoracétique distillé atteint 70 %. Il ne se forme pas d'ester α, α'-difluorocitrique dans ces conditions.

Ester α, α'-difluorocitrique. — On dissout dans une solution aqueuse saturée d'acétate de potassium (98 g = 1 mole), 206 g (1 mole) d'ester oxalfluoracétique. De cette solution, abandonnée quelques jours à la température ordinaire, il se sépare une couche huileuse qu'on extrait avec environ trois fois son volume d'éther. La couche éthérée est décantée, lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium, puis évaporée. Par distillation du résidu, on recueille deux fractions : la première (30 g), qui distille entre 90 et 100° sous 1 mm est de l'ester oxalfluoracétique non entré en réaction ; la deuxième (120 g), qui passe entre 145 et 150° sous la même pression, est de l'ester α, α'-difluorocitrique. Rendement par rapport à la théorie : 80 %. Rendement de transformation : 90 %.

Caractéristiques physiques. — $É_1$ 145-150°. $F_{inst\ (maquenne)}$ 68° C.

Déterminations analytiques. — $C_{12}H_{18}O_7F_2$, calculé %, 45,9 ; H 5,79 ; F 12,2 ; P. M. 312 ; trouvé %, C 46,15 ; H 5,63 ; F 11,9 ; P. M. 308.

Spectre infrarouge (t f, très fort ; f, fort ; m, moyen) (en cm^{-1}) : 3 495 (f), 3 000 (f), 1765 (t f), 1480 et 1455 (m), 1370, 1340 et 1300 (m), 1170 (t f), 1015 (t f), 965 (m), 865 et 850 (f).

Acide α, α'-difluorocitrique. — On traite 50 g (1/6e de mole) d'ester α, α'-difluorocitrique par 200 ml d'acide chlorhydrique 5 N et l'on porte le mélange à ébullition à reflux pendant 6 h. La solution obtenue est évaporée au bain-marie sous pression réduite, l'élimination totale de l'acide chlorhydrique se faisant par addition d'eau et évaporation successives sous pression réduite. Il reste finalement un sirop épais qu'on maintient sous vide dans un dessiccateur. Il se dépose peu à peu des cristaux à saveur prononcée d'acide citrique et d'une telle hygroscopicité qu'elle en rend

l'analyse extrêmement délicate. Les sels de plomb, de baryum, de sodium sont stables et peuvent être analysés commodément.

α, α'-DIFLUOROCITRATE DE BARYUM. — *Déterminations analytiques.* — $(C_6H_3O_7F_2)_2Ba_3$, $7H_2O$, calculé %, C 14,57; H 2,02; trouvé %, C 14,71; H 1,91. (Nous rappelons que le citrate de baryum cristallise avec 7 mol d'eau.)

Après un séchage de 6 h à 120° sous 10 mm, la perte d'eau est de 11,23%.

Calculé pour $(C_6H_3O_7F_2)_2Ba_3$: 12,72 %; pour $(C_6H_3O_7F_2)_2Ba_3$, $1\,H_2O$: 11,13 % ([5]).

Remarque. — L'acide et l'ester difluorocitriques qui peuvent être des points de départ utiles pour diverses synthèses présentent, d'autre part, un grand intérêt sur le plan physiologique. Nous exposerons dans une publication ultérieure les considérations que nous avons été amenés à formuler à ce sujet.

(*) Séance du 27 juin 1960.

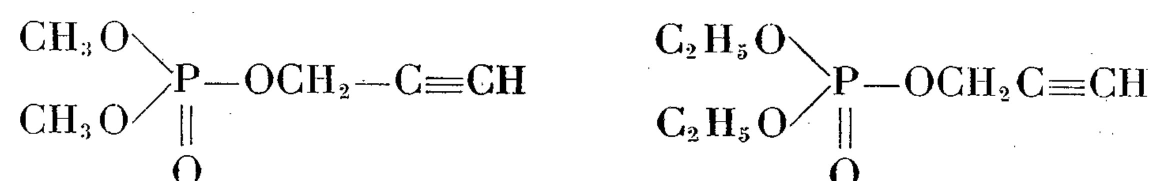
([1]) H. GAULT, D. ROUGÉ et Mme E. GORDON, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1073.
([2]) W. WISLICENUS, *Lieb. Ann.*, 246, 1888, p. 317.
([3]) H. GAULT, *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 711.
([4]) H. GAULT, *Comptes rendus*, 159, 1914, p. 256.
([5]) D. E. A. RIVETT, *J. Chem. Soc. London*, 1953, p. 3710.
([6]) I. BLANK, J. MAGER et E. D. BERGMANN, *ibid.*, 1955, p. 2190.
([7]) R. M. CARTER et W. L. JOHNSON, Brevet U. S. A., n° 1 948 201, 20 février 1934.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie organique appliquée,*
Laboratoires du C. N. R. S., Bellevue.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'hydrolyse de l'ester bisméthylique et propargylique et de l'ester biséthylique et propargylique de l'acide orthophosphorique en fonction du pH.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Masse**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'auteur étudie l'hydrolyse à 101-102° et à 132° à différents pH de l'ester bisméthylique et propargylique et de l'ester biséthylique et propargylique de l'acide orthophosphorique dont les propriétés pharmacologiques diffèrent très sensiblement.

Nous avons étudié récemment l'hydrolyse de l'ester triméthylphosphorique ([1]), puis des esters diméthyléthylphosphorique, méthyldiéthylphosphorique et triéthylphosphorique ([2]); nous avons étendu ce travail à deux autres triesters présentant une triple liaison, l'ester bisméthylique et propargylique et l'ester biséthylique et propargylique de l'acide orthophosphorique dont certaines propriétés pharmacologiques ont été décrites par J. Cheymol, P. Chabrier et J. Murad ([3]).



La réaction d'hydrolyse de ces esters a été faite à divers pH, de 0 à 11, à des températures de 101-102° ainsi qu'à 132° (monochlorobenzène pur) en tubes scellés; c'est une réaction du premier ordre aux pH envisagés à 101-102° et à 132°, comme nous l'avons indiqué pour les triesters précédemment cités, l'expression $(1/t)$ Log (Co/c) étant une constante.

à 101-102° :

Ester bisméthylique et propargylique.

pH.......	0	1	3	4,6	6	7,2	8,2	9,4	10,2	11
10^5K.....	8,74	6,11	7,82	8,74	11,3	17,5	10,8	18,2	37,7	Très grande

Ester biséthylique et propargylique.

pH.......	0	1	2,8	4,9	6	7,2	8,3	9,3	10	11
10^5K.....	3,68	2,01	2,05	2,24	2,32	2,87	2,71	3,95	7,31	29

à 132° :

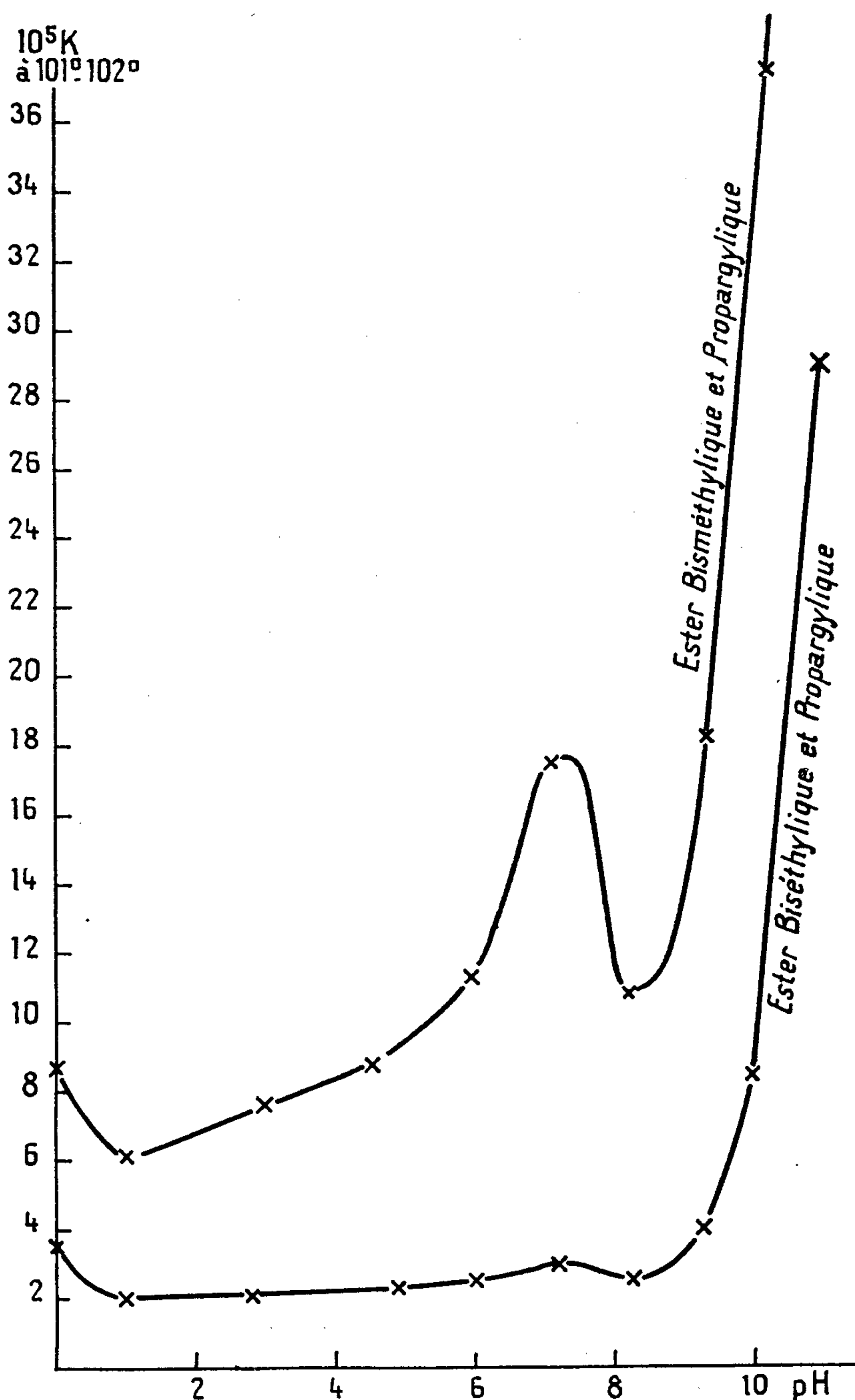
Ester bisméthylique et propargylique.

pH.......	0.	1.	6.	7.	8,2.	9,3.
10^5K.....	71,3	51	96,6	149	87,4	152

Ester biséthylique et propargylique.

pH.......	0.	1.	6.	7.	8,2.	9,3.
10^5K.....	37	19,2	24,6	30,4	28	38,4

La vitesse d'hydrolyse augmente considérablement avec la température. Pour l'ester diéthylé et propargylé la valeur de la constante K est approximativement dix fois plus élevée à 132° qu'à 101-102° quel que soit le pH. En ce qui concerne l'ester diméthylé et propargylé la valeur de cette constante est multipliée par 8,4 environ dans la zone de pH étudiée.



La substitution de radicaux « éthyl » à des radicaux « méthyl » se traduit, comme nous l'avons déjà signalé pour les triesters saturés, par une diminution de la valeur de la constante K à un même pH, aux températures étudiées comme l'indiquent les tableaux ci-dessus.

Nous avons essayé de mettre en évidence le diester formé au cours de l'hydrolyse des triesters en tubes scellés à 100° à des pH variant de 6,5 à 4,5, pH auxquels le diester ne s'hydrolyse pas.

Les dosages de l'alcool méthylique et éthylique ainsi mis en liberté ont été effectués après élimination de l'alcool propargylique éventuellement formé et de l'ester présentant une triple liaison, par précipitation

par le sulfate mercurique, filtration, addition de chlorure de baryum (précipitation des ions sulfates) et distillation à un pH voisin de 5-6; ces composés donnent en effet en solution très diluée (de l'ordre de 50 à 100 μg dans 1 ml), dans les conditions du dosage de l'alcool méthylique ([4]) (oxydation par le permanganate de potassium en milieu phosphorique), une coloration violette avec l'acide chromotropique en présence d'acide sulfurique; dans le cas de l'alcool éthylique ils perturbent son dosage par la méthode de Cordebard ([5]), ainsi que le dosage colorimétrique de la fonction alcool par le nitrate de cérium et d'ammonium ([6]). Les résultats obtenus ont permis d'estimer que le diester formé après hydrolyse était constitué par 90 % environ d'ester monométhylé et propargylé ou d'ester monoéthylé et propargylé suivant le triester étudié.

Si l'on compare les expériences à pH 0 allant jusqu'à l'hydrolyse totale des esters phosphoriques (diesters et monoesters), dans le cas de l'ester triméthylphosphorique et de l'ester bisméthylique et propargylique d'une part, de l'ester triéthylique et de l'ester biséthylique et propargylique d'autre part, on observe que la nature des radicaux estérifiant l'acide orthophosphorique influe sur leurs vitesses d'hydrolyse; le remplacement d'un radical « méthyl » ou « éthyl » par un radical « propargyl » se manifeste par une augmentation de la vitesse d'hydrolyse.

D'un autre côté, l'ester biséthylique et propargylique a une vitesse d'hydrolyse plus faible que l'ester bisméthylique et propargylique et une action anticholinestérasique plus marquée ([3]).

(*) Séance du 27 juin 1960.

([1]) L. Domange et J. Masse, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2209.

([2]) J. Masse et L. Domange, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. .

([3]) J. Cheymol, P. Chabrier et J. Murad, *Thérapie*, 15, n° 2, 1960, p. 242-246.

([4]) R. N. Boos, *Analytical Chemistry*, 20, 1948, p. 964-965.

([5]) H. Cordebard, *J. Pharm. et Chim.*, 1939, p. 263.

([6]) Frederick R. Duke, *Industrial and Engeneering Chemistry*, Analytical Edition, 17, 1945, p. 572.

(*Laboratoire National de la Santé Publique,*
Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La β-hydroxyméthylanthraquinone et ses éthers-oxydes*. Note (*) de MM. **André Étienne** et **Jean Camier**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Utilisation de la β-méthylanthraquinone pour la préparation d'esters de la β-hydroxyméthylanthraquinone. Cet alcool donne un tosylate capable de fournir des éthers-oxydes avec divers alcools.

La β-hydroxyméthylanthraquinone, I, composé anthraquinonique de structure simple, peut constituer une matière première intéressante pour certaines synthèses. Nous en avons entrepris la préparation ainsi que celle de quelques-uns de ses dérivés, plus spécialement les éthers-oxydes.

Comme on peut s'y attendre, cet alcool anthraquinonique s'obtient par réduction de l'aldéhyde correspondant : la β-formylanthraquinone. L'opération peut être faite par hydrogénation catalytique en présence d'oxyde de platine ([1]) et aussi en présence de nickel Raney, dans l'alcool, ainsi que nous l'avons constaté, mais les rendements ne sont pas très élevés dans les deux cas. Or, l'aldéhyde utilisé, bien que facilement accessible, n'a été obtenu, jusqu'à présent, que par hydrolyse d'un dérivé dihalogéné : la -βdichloro ou la β-dibromométhylanthraquinone.

Il paraissait donc tout aussi intéressant d'essayer de préparer la β-hydroxyméthylanthraquinone à partir d'un dérivé monohalogéné, chloré ou bromé, de la β-méthylanthraquinone, II. Toutefois, le procédé le plus simple envisagé, l'hydrolyse, en milieu acide ou alcalin, ne nous a pas donné de résultats : on retrouve le réactif inattaqué ou l'on obtient des produits de dégradation. Néanmoins les dérivés monohalogénés, II, ont pu être utilisés pour arriver au résultat escompté, par l'intermédiaire d'éthers sels, III à VI (obtenus par double décomposition des dérivés halogénés et des sels alcalins d'acides organiques), très facilement saponifiés en l'alcool anthraquinonique attendu, I.

Parmi ces éthers-sels, la β-acétoxyméthylanthraquinone ($C_{17}H_{12}O_4$), F_{inst} 154°, IV, et la β-propionoxyméthylanthraquinone ($C_{18}H_{14}O_4$), F_{inst} 114°, V, avaient déjà été obtenus par réaction entre la β-bromométhylanthraquinone et, respectivement, l'acétate et le propionate de sodium en présence d'alcool ([2]). Nous avons essayé cette réaction avec la β-chlorométhylanthraquinone, de préparation plus économique, et nous avons constaté que les réactions se produisent, avec de très bons rendements, par chauffage au reflux du dérivé chloré, de l'acide organique et de son sel de sodium. Ainsi, outre les deux esters IV et V mentionnés ci-dessus, nous avons obtenu encore les esters suivants : β-formyloxyméthylanthraquinone ($C_{16}H_{10}O_4$), F_{inst} 192°, III; β-butyroxyméthylanthraquinone, VI, ($C_{19}H_{16}O_4$) isomère

normal : F_{inst} 102°, isomère iso : F_{inst} 111°. L'hydrolyse alcaline, en milieu eau-dioxane, de ces esters nous a permis d'obtenir l'hydroxyméthyl-2 anthraquinone avec un rendement presque quantitatif. C'est toutefois la β-acétoxyméthylanthraquinone, IV, qui s'est révélée être le composé le plus convenable pour cette préparation.

En possession de la β-hydroxyméthylanthraquinone, I, nous avons voulu préparer les éthers-oxydes, composés non encore connus et susceptibles d'avoir des applications industrielles.

Les deux premiers termes, les dérivés méthylés VIII et éthylés IX ont été obtenus par la réaction classique d'alcoylation, avec respectivement le sulfate de diméthyle et le sulfate de diéthyle dans l'acétone, en présence de potasse.

L'alcoylation de l'hydroxyméthylanthraquinone est toutefois limitée à ces deux agents d'alcoylation car même les tosylates des alcools homologues, considérés comme très réactifs, n'ont pu fournir les éthers-oxydes attendus.

Nous avons recherché alors la possibilité d'obtenir les éthers-oxydes par la voie inverse qui consiste à faire réagir le *p*-toluène sulfonate ou tosylate de la β-hydroxyméthylanthraquinone, VII, avec les divers alcools. Ce tosylate n'étant pas connu, sa préparation a été essayée par réaction entre le chlorure de *p*-toluène sulfonyle et la β-hydroxyméthylanthraquinone. Le chauffage des deux réactifs, en présence de pyridine comme accepteur d'hydracide, donne, non pas le composé attendu VII, mais un sel de pyridinium : le tosylate d'anthraquinonyl-2 méthylpyridinium ($C_{27}H_{21}O_5NS$), F_{inst} 204°, soluble dans l'eau.

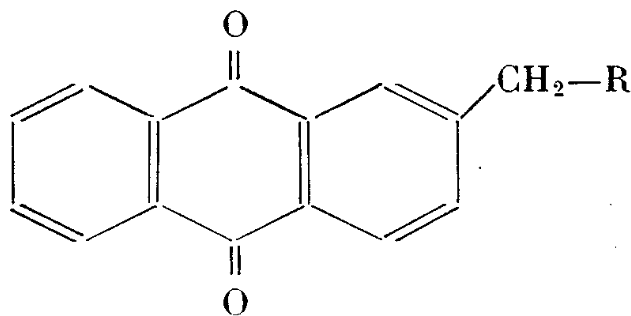
En revanche, la réaction désirée se produit bien si l'on opère à froid, avec les réactifs en suspension dans le chlorobenzène, en présence de potasse solide finement broyée à condition de provoquer le contact des réactifs non dissous par une agitation en présence de billes de verre suivant une technique déjà décrite [3]. Le *p*-toluène sulfonate d'anthraquinonyl-2 méthyle ($C_{22}H_{16}O_5S$), F_{inst} 180°, VII, obtenu, chauffé avec de la pyridine, donne bien le sel de pyridinium mentionné plus haut, mais le passage inverse n'a pu être réalisé.

Le tosylate VII s'est révélé être un agent de choix pour la préparation des éthers-oxydes des alcools les plus variés puisqu'il suffit de faire la réaction simplement par chauffage au reflux dans un excès de l'alcool choisi (la réaction se produit aussi en milieu acide mais donne de mauvais résultats en milieu alcalin).

Ce procédé d'éthérification en milieu neutre, qui utilise le tosylate du réactif le plus précieux au lieu de celui de l'alcool plus courant, paraît avoir été très peu utilisé et mériterait d'être généralisé.

Dans notre cas, il s'est avéré très fécond, et il nous a permis de préparer avec de bons rendements quelques éthers-oxydes de la β-hydroxyméthylanthraquinone et de certains alcools dont la liste est donnée ci-après.

La méthode ne souffre théoriquement aucune limitation et les éthers-oxydes des alcools les plus variés peuvent être obtenus. Il est à noter



I, $R = OH$;
II, $R = Cl$ ou Br;
III, $R = OCO{-}H$;
IV, $R = OCO{-}CH_3$;
V, $R = OCO{-}C_2H_5$;
VI, $R = OCO{-}C_4H_9$ (*n* et iso);
VII, $R = O_3S{-}C_6H_4{-}CH_3$;
VIII, $R = OCH_3$;
IX, $R = OC_2H_5$;
X, $R = OC_3H_7$ (*n* et iso);
XI, $R = OCH_2{-}(CH_2)_2{-}CH_3$;
XII, $R = OCH_2{-}(CH_2)_5{-}CH_3$;
XIII, $R = OCH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_3$;
XIV, $R = O(CH_2{-}CH_2{-}O)_2{-}CH_2{-}CH_3$;
XV, $R = OCH_2{-}CH_2{-}OH$;
XVI, $R = OCH_2{-}CHOH{-}CH_2OH$.

Alcool utilisé.	Nom du substituant en β sur l'anthraquinone.	Formule développée.	Formule brute.	F_{inst} (°C).
Méthanol............	Méthoxy-méthyl	VIII	$C_6H_{12}O_3$	139
Éthanol.............	Éthoxy-méthyl	IX	$C_{17}H_{14}O_3$	116
n-propanol..........	*n*-propyloxyméthyl	X	$C_{18}H_{16}O_3$	95
Isopropanol.........	Isopropyloxyméthyl	X	$C_{18}H_{16}O_3$	113
n-butylique.........	*n*-butyloxyméthyl	XI	$C_{19}H_{18}O_3$	90
n-heptylique........	*n*-heptyloxyméthyl	XII	$C_{22}H_{24}O_3$	84
Éthylcellosolve......	Bis-(éthyloxy)-méthyl	XIII	$C_{19}H_{18}O_4$	84
Carbitol............	Tris-(éthyloxy)-méthyl	XIV	$C_{21}H_{22}O_5$	64
Éthylène glycol......	Hydroxyéthoxyméthyl	XV	$C_{17}H_{14}O_4$	138
Glycérol............	Glycéryloxy	XVI	$C_{18}H_{16}O_5$	140

cependant que la réaction est plus facile avec les alcools primaires qu'avec les alcools secondaires.

Les polyols peuvent aussi réagir par toutes leurs fonctions alcool, mais toutefois, en présence d'un gros excès d'alcool, c'est le monoéther-oxyde qu'on obtient.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) MITTER et BANERJEE, *J. Ind. Chem. Soc.*, 9, 1932, p. 375.

(2) M. D. BHAVSAR, B. D. TILAK et K. VENKATARAMAN, *J. Scient. Ind. Research.*, 16 B, 1957, p. 392.

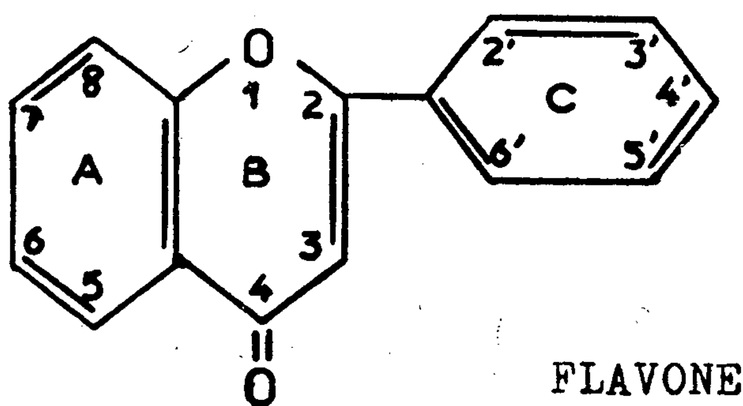
(3) CH. DUFRAISSE et A. ÉTIENNE, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, p. 1042.

(*Conservatoire national des Arts et Métiers, Laboratoire de Chimie industrielle.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action d'un système modèle producteur de radicaux libres sur quelques flavones.* Note (*) de MM. **Bernard Winicki**, **Jean Chopin**, **André Cier** et **Claude Nofre**, présentée par M. Roger Heim.

L'action du système modèle oxygène-Fe^{2+}-ascorbate sur diverses flavones, conduit toujours en premier lieu à une hydroxylation en 4'-, puis 3'-. L'existence d'hydroxyle sur le noyau A ne modifie pas cette orientation préférentielle. Ces faits sont en accord avec les théories biogénétiques selon lesquelles l'hydroxylation du noyau C serait postérieure à la formation du noyau phénylchromone.

L'hydroxylation de divers substrats aromatiques ([1]) ou alicycliques ([2]) à l'aide de systèmes radicaliques analogues au système de Fenton, nous a conduit à étudier l'action de ces réactifs sur des dérivés flavoniques. Nous avons utilisé le système d'Udenfriend et coll. ([3]) où, selon ces auteurs, l'ion ferreux, par sa chélation avec l'éthylène diamine tétracétate disodique (EDTA) devient un excellent catalyseur de la décomposition de l'acide ascorbique par l'oxygène moléculaire, faisant apparaître dans le milieu réactionnel des radicaux libres formés par une réaction de Fenton. La chélation du fer dans le système d'Udenfriend présente par ailleurs trois avantages : solubilisation de ce métal à des pH conformes à ceux rencontrés dans la nature, dissimulation des ions ferriques formés pouvant réagir sur les hydroxyles phénoliques apparus, enfin exaltation de ses propriétés catalytiques.



FLAVONE

Nous avons opéré de la façon suivante en partant de la flavone et de quelques-uns de ses dérivés mono ou dihydroxylés.

Le substrat (2.10^{-3} M) est dissous à l'ébullition dans du tampon phosphate 0,134 M, de pH 7,45. La solution, refroidie à 37° C, est ajoutée au chélate préparé extemporanément (sulfate ferreux, 43.10^{-5} M; EDTA, 216.10^{-5} M) et à l'acide ascorbique (47.10^{-4} M). Après avoir fait passer dans la solution un courant d'oxygène pendant 2 h à 37° C, arrêter la réaction par acidification et addition de dithionite de sodium.

Le substrat et les produits formés sont extraits par l'éther éthylique. La phase organique, lavée à l'eau saturée de carbonate acide de sodium éliminant les produits acides, est traitée par une solution N d'hydroxyde de sodium qui entraîne les produits phénoliques. Ces derniers, après acidification de la phase aqueuse, sont extraits par l'éther.

Sur le résidu d'évaporation, les flavones hydroxylées sont isolées par chromatographie descendante sur papier Whatman n° 1 dans le système solvant méthyléthylcétone saturée par une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium 2 N. La recherche éventuelle des flavonols et des dérivés *o*-dihydroxylés formés, trop instables dans ce milieu, s'effectue au préalable, par précipitation à l'aide de l'acétate neutre de plomb, régénération par un courant d'hydrogène sulfuré et chromatographie dans le système éthanol-eau-acide acétique (35 : 65 : 5). La résolution chromatographique des 3'-hydroxy et 6-hydroxy flavones est réalisée dans le système éther de pétrole (É 38-60° C) saturé de méthanol à 95°.

Les flavones ainsi isolées sont recueillies par élution à l'aide de méthanol et identifiées, comparativement à des témoins obtenus par synthèse, d'après la valeur des R_f, par spectrophotométrie ultraviolette (étude quantitative) et détermination chromatographique des produits de dégradation obtenus après microfusion alcaline ([4]).

Pour chacune des flavones étudiées, nous donnons dans le tableau ci-dessous le pourcentage des produits formés hydroxylés. Leur rendement brut est faible — 4 % dans le meilleur des cas pour la 4'-hydroxy flavone —. Ce phénomène peut être expliqué par la solubilité partielle de la flavone étudiée et par une dégradation plus lointaine des flavones (60 % du substrat initial disparaissent en effet du milieu réactionnel) avec formation d'acides benzoïques hydroxylés.

	Pourcentage des produits hydroxylés formés identifiés.				
Substrat flavonique.	4'-.	3'-.	6-.	7-.	7.4'-.
Flavone	54	40,5	3,4	1,4	0,7
6-OH-flavone	57,1	42,9	–	–	–
7-OH-flavone	64,5	35,5	–	–	–
5.7-di-OH-flavone	60	40	–	–	–
4'-OH-flavone	–	85,8	12,9	1,3	–

Nous voyons par ce tableau que l'hydroxylation s'oriente préférentiellement sur les positions 4'- puis 3'-, dans le cas même où le noyau A est porteur de groupements hydroxyles. L'hydroxylation ultérieure du noyau A, lorsque celui-ci n'est pas substitué, a lieu sur les positions 6 et 7. Pour toutes les flavones envisagées, le processus initial est toujours le même : l'hydroxylation intéresse en premier lieu le noyau C.

Cette observation ne nous semble pas dénuée d'intérêt : elle est notamment en accord avec les conclusions d'Underhill et coll. ([5]). Pour ces auteurs, en effet, l'hydroxylation du noyau C ne se produit chez les végétaux qu'après la formation du noyau phényl chromone. Cette comparaison entre la réactivité du système étudié et les processus biogénétiques se justifie si l'on admet, avec Mason ([6]), que le réactif d'Udenfriend peut être assimilé à un système enzymatique artificiel du type « oxydase mixte ».

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) A. CIER et C. NOFRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1523.
(2) C. NOFRE, A. REVOL et A. CIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2638.
(3) S. UDENFRIEND, C. T. CLARK, J. AXELROD et B. B. BRODIE, *J. Biol. Chem.*, **208**, 1954, p. 731.
(4) A. MAURICE et C. MENTZER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 369.
(5) E. W. UNDERHILL, J. E. WATKIN et A. C. NEISH, *Canad. J. Biochem. and Physiol.*, 35, 1957, p. 219.
(6) H. S. MASON, *Adv. Enzymol.*, 19, 1957, p. 134.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Lyon et Laboratoire de la Section technique du Service de Santé, 108, boulevard Pinel, Lyon.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Analyse des profils des bandes de diffraction bidimensionnelle dans la montmorillonite. Influence des cations échangeables.* Note (*) de Mme **Jacqueline Longuet-Escard**, MM. **Jacques Mering** et **Georges W. Brindley**, présentée par M. Jean Wyart.

L'expérience montre que les profils des bandes de diffraction (*hk*) de la montmorillonite varient avec la nature des cations échangeables. La comparaison entre les profils calculés et mesurés permet de vérifier la validité du schéma structural, admis pour ce minéral. Elle permet également d'estimer le diamètre moyen L des feuillets élémentaires.

Le diagramme de rayons X de la montmorillonite se compose de *réflexions* (0 0 *l*) et de *bandes* à profils dissymétriques, caractéristiques de la diffraction par des réseaux bidimensionnels [1], [2]. Les profils des différentes bandes ne sont pas identiques. Ils dépendent à la fois du diamètre L des feuillets élémentaires, et de la forme du facteur de structure. Celui-ci est une fonction continue F_{hk} (Z), dépendant des deux indices (*hk*) de la bande, Z étant la projection du vecteur de diffusion sur la perpendiculaire au plan des feuillets. Ainsi la comparaison entre les profils calculés pour différents diamètres L, et les profils mesurés, permet de vérifier la validité du modèle structural admis (celui de la pyrophyllite substituée). La méthode a déjà été appliquée à l'halloysite [3]. Son application à la montmorillonite bénéficie de nouveaux progrès dans la méthode de calcul des bandes [4], et offre un intérêt particulier, du fait de la présence entre les feuillets des cations compensateurs, qui peuvent être échangés à volonté, fournissant ainsi des données supplémentaires. L'étude de ce minéral (montmorillonite de Camp-Berteau, Maroc), montre toutefois qu'il n'est possible d'obtenir un accord satisfaisant entre les profils calculés et observés, que pour les bandes d'indice *k* non multiple de 3. Pour les bandes dont l'indice *k* est multiple de 3, le désaccord subsiste, quelles que soient les variations raisonnables qu'on fait subir aux paramètres structuraux. On en conclut que la structure de la montmorillonite n'est pas réellement *turbostratique* [1] et que, pour les bandes de $k = 3n$, il se produit une interférence entre les faisceaux diffractés par les feuillets individuels. L'effet de cette interférence se traduit par une modulation du profil; cela signifie que les feuillets sont orientés de façon définie entre eux, et qu'ils forment un empilement désordonné, avec des translations aléatoires, dont la composante suivant l'axe *b* (ou ses deux équivalents par pseudo-symétrie hexagonale) est un multiple entier variable de $b/3$. Ainsi seules les bandes de $k \neq 3n$ sont directement liées à la structure du feuillet élémentaire. C'est pourquoi le présent travail est tout d'abord limité à l'étude de ces bandes.

La figure 1 reproduit les sommes des carrés des facteurs de structure, calculés pour quatre bandes, et trois cations échangeables différents; les

courbes non marquées ont été calculées sans la contribution des cations. Les sommes des F^2 correspondent aux bandes superposées du fait de la symétrie pseudo-hexagonale du feuillet. Les calculs ont été effectués en

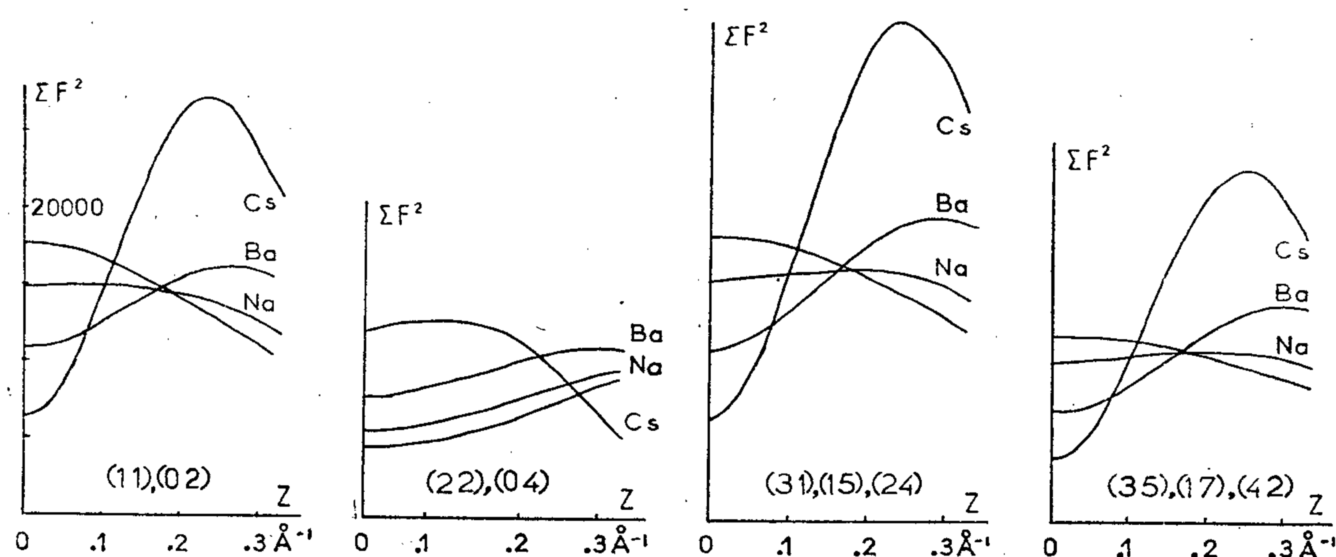


Fig. 1.

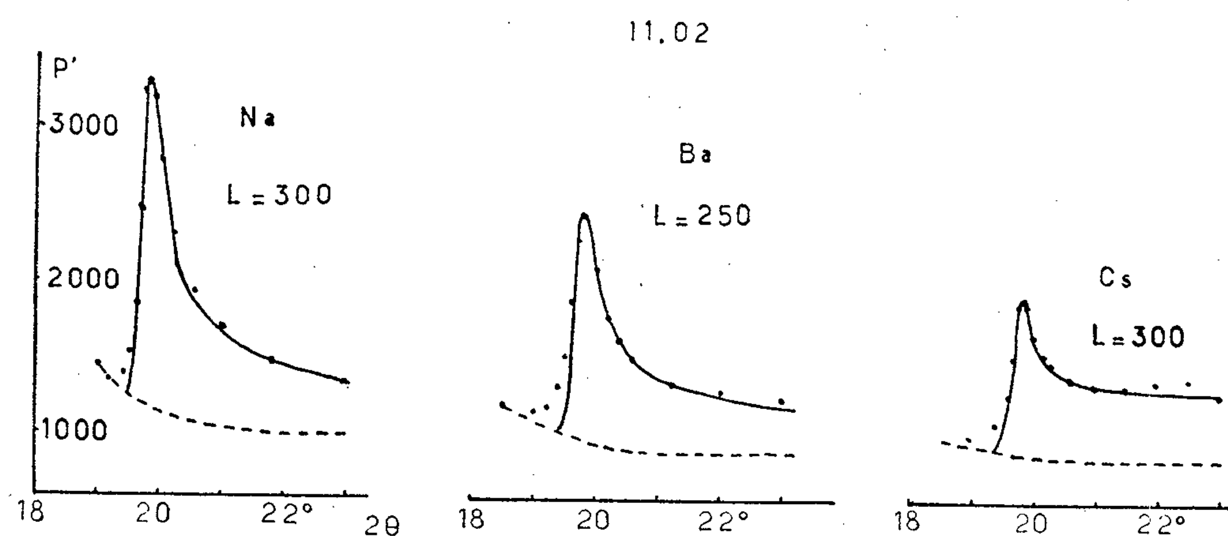


Fig. 2.

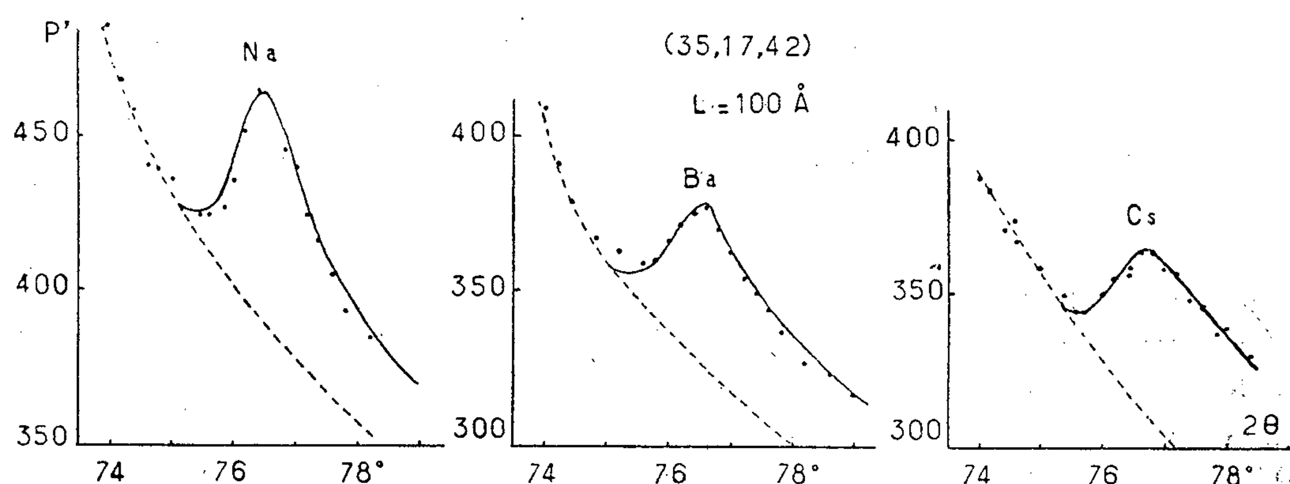


Fig. 3.

utilisant les coordonnées z des couches atomiques, données par l'analyse de Fourier des réflexions $(0\,0\,l)$ ([5]). Ces calculs concernent le minéral anhydre, dans lequel les positions des cations échangeables sont imposées par les conditions d'encombrement : les cations sont obligatoirement engagés dans les cavités hexagonales formées par les atomes d'oxygène extérieurs. La répartition des 0,72 cations monovalents (ou 0,36 cations bivalents) par maille, entre les quatre positions possibles, est supposée statistique. On remarque l'influence considérable des cations lourds. Les

courbes de ΣF^2 présentant une faible variation au voisinage de $Z = 0$ permettent de calculer les profils des bandes correspondantes en utilisant l'approximation de Warren [2]. Pour les autres [cas du baryum et du césium, dans les bandes autres que (22), (04)], il est nécessaire d'utiliser la méthode d'intégration numérique [4].

Les figures 2 et 3 montrent les profils de deux bandes pour trois cations. Les ordonnées sont les intensités exprimées à une échelle arbitraire proportionnelle à l'intensité théorique. Les lignes en traits pleins représentent les profils calculés; les points sont les résultats des mesures effectuées aux différents angles, à l'aide d'un spectromètre à compteur Geiger-Müller. On peut remarquer que, du fait de l'extension angulaire de chaque bande, l'extrapolation du fond la précédant (ligne interrompue) est assez arbitraire. La différence entre les formes extrapolées des figures 2 et 3 se justifie par le fait que, dans le premier cas, le fond est principalement constitué par le résidu de la réflexion symétrique (002), alors que dans le deuxième cas, le fond est formé surtout du prolongement de la bande (26, 40). L'indétermination du fond réduit évidemment la rigueur de la comparaison quantitative, mais de toutes manières, l'accord entre les allures théorique et expérimentale des bandes pour les différents cations subsiste : les cations lourds les rendent plus diffuses, conformément aux prévisions du calcul. Notons également que l'imprécision du fond laisse une très faible latitude dans le choix du diamètre L. Les profils des bandes (22, 04), (31, 15, 24) et (35, 17, 42) conduisent à la même valeur de L voisine de 100 Å. On peut donc admettre que ce nombre représente le diamètre des feuillets élémentaires. Pour la bande (11, 02), il a été nécessaire d'admettre un L plus grand. Cette anomalie correspond sans doute à l'interférence entre les faisceaux diffractés par des particules associées latéralement, bord à bord, avec une faible désorientation; l'effet de cette orientation doit disparaître aux angles plus grands [6].

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) G. W. Brindley, *X Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*, The Mineralogical Society, Londres, 1951, p. 101.
(2) B. E. Warren, *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 693.
(3) G. W. Brindley et K. Robinson, *Miner. Mag.*, 28, 1948, p. 393.
(4) G. W. Brindley et J. Mering, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 441.
(5) H. Pezerat et J. Mering, *Clay Minerals Bulletin*, 2, 1954, p. 156.
(6) J. Mering et J. Longuet-Escard, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 416.

(*Institut National de Recherche chimique appliquée, Paris;*
The Pennsylvania State University, U. S. A.)

GÉOLOGIE. — *Stratigraphie de la série de Paramaca en Guyane française.* Note (*) de MM. **Boris Choubert** et **Gerrit-C. Brouwer**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La série de Paramaca a été décrite pour la première fois en 1949 par l'un de nous. Elle désignait un ensemble de terrains comprenant des roches volcaniques et sédimentaires affectées par un métamorphisme d'intensité variable et se trouvant situées, dans l'échelle stratigraphique du Précambrien guyanais, sous les conglomérats de base du « complexe supérieur » ([1]).

En 1954 l'individualité des différentes séries a été précisée ([2]), mais il a fallu les levés détaillés au 1/100 000e de la Carte géologique de la Guyane pour établir la stratigraphie ci-dessous. Voici, de haut en bas, la composition de la série de Paramaca :

II. *Paramaca sup.* composé principalement de roches volcaniques :
5. Sédiments pyroclastiques;
4. Laves andésitiques et basaltiques, généralement transformées en roches verdâtres à amphibole. Les faciès les plus courants sont : roches vertes schistosées ou massives, à « taches de rouille » (cristaux de calcite ferrugineuse ou d'ankérite); roches chloriteuses sans stratification, brèches volcaniques;
3. Rhyolites recristallisées et brèches siliceuses;
2. Quartzites à grain fin, lités, schisteux par endroits à séricite (probablement cinérites). Roches siliceuses (cherts) d'un gris rougeâtre ou verdâtre;
1. Laves dacitiques grisâtres à grain fin, parfois silicifiées.

I. *Paramaca inf.* composé principalement par des roches sédimentaires :
5. Roches dolomitiques massives, avec intercalations de quartzites et de schistes noirs ou gris contenant parfois de la chloritoïde et se transformant en amphibolites quartzifères litées à grain fin (hornblende et épidote), avec intercalations de quartzites et schistes graphiteux;
4. Quartzites noirs à grain très fin, parfois lités, riches en matières charbonneuses, souvent écrasés et montrant alors une alternance de lits noirs et clairs avec des sulfures (pyrrhotine);
3. Schistes grisâtres et noirâtres à chloritoïde, puissants, tantôt phylliteux, tantôt quartzitiques, avec intercalations lenticulaires (quelques centimètres à quelques mètres d'épaisseur) de roches dolomitiques ou charbonneuses et de gondites ([3]); A la partie inférieure existent des tufs rhyolitiques intercalés.
2. Schistes talqueux, phyllades et quartzophyllades avec, parfois, des lentilles de minerai de fer. Par altération ces roches deviennent rosées ou beiges. Le métamorphisme croissant les transforme en micaschistes à staurotide et grenat, à sillimanite ou andalousite, avec des niveaux à amphibole, plus rarement à pyroxène;
1. Roches détritiques, quartzites et conglomérats, parfois bréchoïdes, noirâtres ou verdâtres, assez écrasées. Les conglomérats contiennent des éléments de quartz et de roches chloriteuses de petite taille. On observe quelques galets : le métamorphisme atténue souvent la netteté de contour de ces derniers.

Le Paramaca contient, en outre, des filons et de petits massifs de diorites, gabbros et dolérites qui peuvent être considérés comme d'anciennes cheminées de laves constituant la partie supérieure de la série (II-4). Le massif

Lucifer (P. I.) est particulièrement important. En plus des gabbros on connaît des pyroxenolites et des péridotites.

Entre la région du Saut Ampouman, sur le Maroni, et celle de la crique Espérance (Béïman) le Paramaca inférieur se présente comme un vaste bombement anticlinal, en partie caché (centre et flanc sud) par le Bonidoro discordant et transgressif. Celui-ci est formé de quartzites grossiers et de conglomérats contenant des galets de roches de la série sous-jacente : quartzites noirs, cherts, roches vertes d'aspect variable. L'épaisseur du Paramaca inférieur est, dans cette région, de l'ordre de 3 000 m. La division supérieure est incomplète : elle provoque le saut de la « passe surinamienne » du Maroni (II-4) et constitue, à l'intérieur des terres, le flanc nord du bombement.

Pour pouvoir juger de son importance il faut parcourir d'autres régions de la Guyane : dans la Lawa (Haut-Maroni), entre les embouchures de l'Inini et du Tampoc, ainsi que dans la Haute-Mana, on est amené à attribuer une épaisseur de 600 m aux termes 3, 4 et 5 de la partie supérieure de la série, ce qui donnerait 700 à 800 m pour l'ensemble. La base du Paramaca est rarement visible. Elle a été observée dans la Haute-Comté (Cr. Mazin) et le moyen Approuague. Les niveaux détritiques de base reposent sur un ensemble de roches amphiboliques et quartzo-amphiboliques à grain fin, où les convergences de faciès, par suite des recristallisations dues à des phases métamorphiques successives, rendent aléatoire toute hypothèse sur les origines de la matière-mère des roches formant la série de l'île de Cayenne.

Partout ailleurs le Paramaca flotte sur des granites plus jeunes qui apparaissent fréquemment au fond des vallées encaissées, en particulier dans le bassin de l'Inini, dans le Petit Abounamy et dans la Courouaïe.

Le Paramaca supérieur volcanique existe parfois seul, la division inférieure ayant été complètement granitisée, si même elle a existé. La succession indiquée ci-dessus subit de fréquentes altérations, étant donné les intercalations de laves dans la partie moyenne (II-2-3), ou des niveaux sédimentaires dans la division supérieure [1].

Parmi les horizons les plus remarquables il faut citer les roches dolomitiques. Le microscope montre qu'il s'agit de cornéennes à grain fin, plus ou moins riches en calcite, chlorite et quartz. Certaines montrent plus de 50 % de calcite. Les analyses permettent de dire qu'il s'agissait à l'origine de marnes dolomitiques, modifiées par un métamorphisme épizonal. Dans leur épaisseur on trouve des niveaux de quelques dizaines de centimètres (région d'Ampouman) ayant subi un deuxième métamorphisme qui les a transformés en roches amphiboliques. Les cristaux de hornblende se détachent nettement sur un fond chlorito-quartzeux à grain fin. Partout où existent les niveaux de roches carbonatées, on retrouve la calcite dans les niveaux sus-jacents, parfois jusque dans les sédiments pyroclastiques (Cr. Gd Inini) et dans les quartzites et conglomérats du Bonidoro. C'est

incontestablement à cause de cette dissolution progressive des carbonates au cours des âges que ces niveaux du Paramaca sont rarement intacts.

Suivant un processus parallèle la silicification a entraîné la création de niveaux quartzitiques à grain fin.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) B. CHOUBERT, *Géologie et pétrographie de la Guyane française*, O.R.S.O.M., Paris, 1949.

(2) B. CHOUBERT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1664 et 1900.

(3) F. C. JAFFÉ et G. C. BROUWER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 148.

(Service de la Carte géologique de la Guyane.)

GÉOLOGIE. — *Attribution au Cambro-Ordovicien des formations falémiennes situées dans le triangle Dalafi-Youkounkoun-Kédougou (Sud-Est du Sénégal).* Note (*) de M. **Jean-Pierre Bassot**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les formations « falémiennes » du Sud du Sénégal oriental sont du Cambro-Ordovicien plissé. La tectonique, très violente au centre du bassin, s'atténue rapidement sur les bordures. A la base du Cambrien, une séquence volcanique, soit basique, soit acide a été observée.

Les terrains « falémiens » de cette zone constituent deux entités séparées par les terrains métamorphiques des collines Bassaris ([1]). A l'Est, ils dessinent une bande allongée qui, partant du massif de Mali en Guinée, se poursuit jusqu'en Mauritanie ([2]). A l'Ouest, ils forment une cuvette synclinale bordée par des terrains métamorphiques, sauf au Sud où elle est recouverte par des grès ordoviciens.

1. *Bande orientale.* — Différentes coupes me permettent de proposer la succession suivante, de haut en bas :

Grès rouges argileux feldspathiques.
Pélites jaunâtres.
Grès chamois.
Pélites.
Jaspes gris bleus.
Calcaires dolomitiques.
Conglomérat calcaro-argileux, analogue à la tillite de Kayes.
Discordance majeure.
Birrimien.

Cette succession correspond à celle donnée par C. Bense pour le Cambro-Ordovicien de la région de Kiffa ([3]). Localement un des termes de base peut manquer (tillite à Déléki, dolomies et jaspes à Landienné). De plus, ils peuvent être remplacés en totalité ou en partie, par des formations volcano-sédimentaires (jaspilites, tufs, laves).

La tectonique de cette bande falémienne est marquée par deux points essentiels :

C'est un synclinorium allongé Nord-Nord-Est-Sud-Sud-Ouest; les grès rouges, formation supérieure, affleurent dans la partie centrale, les pélites sur les flancs.

La tectonique, calme sur la bordure orientale, croît en allant vers l'Ouest : les plissotements observés à l'Est, deviennent vers l'Ouest des plis serrés isoclinaux. En bordure des terrains métamorphiques des collines Bassaris, la structure intime des roches est modifiée par la violence de cette tectonique. Ces observations rejoignent celles de C. Bense et J. Delpy au Nord du fleuve Sénégal ([4]). Notons qu'au Sud du parallèle 12°30, les plissements s'atténuent rapidement et que ce « Falémien » passe au Cambrien du massif de Mali ([5]).

La succession stratigraphique avec sa trilogie de base (tillite-calcaire-jaspes) et le style tectonique permettent donc de conclure que dans cette région également, le Falémien est du Cambro-Ordovicien plissé.

2. *La cuvette synclinale de Youkounkoun.* — En raison de l'insuffisance des affleurements, cette partie du « Falémien » est moins bien connue, cependant quelques coupes permettent de donner la succession stratigraphique suivante, de haut en bas :

Grès blancs.
Grès rouges argileux feldspathiques.
Pélites calcareuses.
Grès blancs compacts.
Argilites et schistes.
Localement tufs, rhyolithes, avec intrusions de granite et microgranite.

Les grès rouges feldspathiques sont les mêmes que ceux de la bande orientale; cette série peut donc être également rattachée au Cambro-Ordovicien.

La tectonique est symétrique de celle de la bande orientale par rapport à la chaîne Bassari : assez calme à l'Ouest, la série se plisse en allant vers les terrains métamorphiques de cette chaîne, dont elle est séparée par une faille. Les grès blancs supérieurs, dont le faciès est le même que celui des grès ordoviciens de la falaise de Dombiagui (bordure sud de la cuvette), se retrouvent dans la partie plissée, au cœur de synclinaux formés par les grès rouges. Ce fait fournit un argument supplémentaire à l'assimilation du Falémien au Cambro-Ordovicien plissé.

3. *Séquence volcanique.* — Tant dans la cuvette synclinale de Youkounkoun que dans la bande orientale, la base du « Falémien » contient localement des manifestations volcaniques. Ces faciès paléo-volcaniques semblent avoir une extension importante à ce niveau, dans tout le Sénégal oriental.

Ces manifestations se groupent en deux familles pétrographiques bien distinctes :

a. Groupe acide représenté par deux complexes comprenant : tufs, grauwackes, rhyolites, envahis par un granite et des microgranites. Ils se situent : l'un autour du confluent de la Gambie et du Niokolo-Koba, l'autre à Soukouta.

Une coupe du premier complexe permet d'observer, de haut en bas :

Pélites et argilites cambriennes passant en concordance à des :
Tufs acides.
Rhyolites.
Microgranite.
Granite, séparé du microgranite par une zone broyée.

Le second complexe se présente de façon analogue, mais on peut observer que le granite central est nettement intrusif dans les laves.

Les formations sédimentaires et volcaniques ont des pendages parfaitement concordants; on trouve d'ailleurs des pélites et des jaspes interstratifiés dans les rhyolites, ce qui prouve bien que ces venues acides sont contemporaines de la base du Cambro-Ordovicien.

Des rhyolites et des microgranites intrusifs dans le « Falémien » ont été signalés dans le bassin de la Tominé et au Sud de Kidira.

Ces venues acides peuvent être mises en parallèle avec celles observées dans la série de la Rockell en Sierra Leone, où elles occupent une position stratigraphique analogue. On peut également envisager un rapprochement avec le précambrien III du Maroc.

b. Groupe basique : Il s'observe tout au long de la limite entre les terrains métamorphiques des collines Bassaris et de la bande falémienne orientale, et se poursuit au Nord de Kidira. Principalement représenté par des jaspilites rouges, des argilites, des tufs et des phtanites, il renferme également des laves : basaltes et spilites. Ces formations sont caractéristiques d'un complexe ophiolitique, évoquant des conditions géosynclinales. Elles sont interstratifiées avec les pélites de la base du Cambrien qu'elles peuvent remplacer complètement.

Conclusion. — L'étude de cette partie Sud-Est du Sénégal montre que, comme plus au Nord, le Falémien doit être considéré comme du Cambro-Ordovicien plissé. Mais fait nouveau, la base de cette série renferme localement les témoins d'importantes manifestations volcaniques dont la séparation en deux groupes pétrographiques distincts est peut-être liée à des conditions de mise en place différentes, dans un géosynclinal.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) *Carte géologique au 1/1000 000e Dakar-Est*, avec notice; Dakar, 1943.

(2) L. Renaud, *Le Précambrien du Sud-Ouest de la Mauritanie et du Sénégal oriental* (*Thèse*, Université de Clermont-Ferrand, 1958).

(3) C. Bense, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 1, n° 2, 1959, p. 128-131.

(4) C. Bense et J. Delpy, *Le « Falémien » style tectonique du paléozoïque soudano-mauritanien*, 1959. *Congrès de Copenhague*, 1960 (sous presse).

(5) M. Arnould, J.-M. Ayme et R. Guillaume, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1960 (sous presse).

(*Bureau de Recherches géologiques et minières, Dakar.*)

TECTONIQUE. — *Tassements et effondrements dans les séries sédimentaires.* Note de M. **Nicolas Oulianoff**, transmise par M. Paul Fallot.

L'auteur évoquant ses recherches antérieures relatives aux effets de la vibration perpétuelle de la croûte terrestre sur la formation des « lits interstratifiés » d'eau fossilisée, émet l'hypothèse qu'il faut chercher la cause des effondrements dans la remise en mouvement des eaux fossiles par les efforts tectoniques.

Les exposés consacrés aux *effondrements* qu'on constate dans certaines aires de la croûte terrestre, laissent sans réponse la question naturelle suivante : si des volumes considérables de masses rocheuses se sont effondrés, il devait donc exister des vides pour les recevoir. La place ne me permet de reproduire ici qu'une seule citation à ce sujet, notamment celle de Sue ([1]), mais elle est très caractéristique : « Quand les mouvements tangentiels font défaut, les dislocations existantes s'expliquent facilement par une flexion du support et par la pesanteur : tout ce qu'on observe se ramène à des formes diverses d'*affaissements* et d'*effondrements* passifs. On garde l'impression que la composante radiale agit en profondeur, comme si elle parvenait à créer, au-dessous d'une enveloppe superficielle, des vides permettant aux voussoirs de cette écorce de s'y enfoncer. » Le « comme si » de Sue ne donne véritablement aucune réponse à la question pourtant inquiétante. Examinons donc ce problème à la lumière de certaines considérations relatives à la formation des roches sédimentaires.

Une de mes Notes précédentes ([2]) discute le rôle de cette particularité qui caractérise les roches sédimentaires les plus répandues (argileuses, marneuses, argilo-gréseuses), à savoir le fait que les couches présentent l'alternance indéfiniment répétée de lits plus compacts, plus consolidés et de ceux qui le sont moins ou qui sont franchement argileux. Quelques expériences que j'ai réalisées reproduisent les conditions naturelles des couches de matériel meuble granulé alternant avec les couches d'argile. Pour cette expérience j'ai utilisé la bentonite qui, déjà en minces couches, garantit une imperméabilité suffisante, tandis que, dans la nature, c'est l'*épaisseur* des lits d'argile de diverses compositions qui assure l'étanchéité. Du moment que, dans un bassin donné, une certaine épaisseur des sédiments meubles imbibés d'eau de mer se trouve être recouverte d'argile, l'évacuation de l'eau qui mouille encore les masses meubles ne pourra plus se faire vers le haut. Tout déplacement ascendant de l'eau reste dorénavant coupé par la protection argileuse. Peu importe par quel moyen continuera de se faire le tassement du matériel pondérable. Les traités de sédimentologie mettent habituellement en avant la pesanteur qui serait (avec les réactions chimiques) le seul facteur de tassement susceptible de rendre les sédiments compacts. J'ai eu déjà l'occasion de formuler une

autre hypothèse ([3]) qui me paraît être plus réaliste. Elle met au premier plan le rôle de la vibration perpétuelle de la croûte terrestre. Je me propose d'apporter prochainement encore quelques arguments qui serviront à l'appuyer davantage. Mais, je le répète, en ce moment, ce dernier problème reste en dehors de nos préoccupations. D'une façon ou d'une autre, en quantité plus grande ou moins grande, les eaux *interstratifiées* s'accumulent et restent conservées et emprisonnées si toutes les conditions initiales (notamment l'immobilité tectonique de la portion considérée de la croûte terrestre) restent sans changement. Dans le cas contraire, les couches sédimentaires subissant les efforts tectoniques sont froissées et cassées (formation de plis et de failles). L'apparition des failles détermine l'apparition de *zones de pression affaiblie*, ce qui ouvre immédiatement le passage ascendant aux eaux fossilisées, restées jusqu'alors sous *pression toujours croissante* (fosses de subsidence). L'échappement des eaux, ne fût-ce que partiel, crée inévitablement des *vides* ou du moins des zones soumises à une *pression sensiblement diminuée*. Quand l'ensemble de ces zones, dans toute l'épaisseur stratifiée donnée, atteint des proportions considérables, la calotte se trouvant insuffisamment soutenue, s'affaisse. Il se produit, par conséquent, un *effondrement*.

C'est une cause susceptible de produire aussi des tremblements de terre. Ne trouvons-nous pas chez certains amateurs des classifications détaillées à l'extrême, la mention de « tremblements de terre » résultant de l'effondrement du terrain au-dessus des excavations produites par l'exploitation du charbon ? Mais les *effondrements* dans la nature s'expriment à une échelle incomparablement plus grande. En plus, on est en droit de présumer qu'une fois la zone d'effondrement amorcée, les mouvements d'affaissement continueront encore jusqu'à l'épuisement, si ce n'est total, du moins très avancé, des magasins d'eaux fossilisées. Dans ce cas, ces zones d'effondrement risquent aussi d'être marquées par des dépôts de sel résultant de la montée tardive des eaux à salinité particulièrement élevée, que j'ai invoquées précédemment.

([1]) E. SUESS, *La face de la Terre*, traduit par E. DE MARGERIE, 1912.
([2]) N. OULIANOFF, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2782.
([3]) N. OULIANOFF, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2404.
([4]) N. OULIANOFF, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2812.

TAXONOMIE VÉGÉTALE. — *Biosystématique de quelques* Spergularia *méditerranéens*. Note (*) de M. **Paul Monnier**, transmise par M. Louis Emberger.

Spergularia marginata dont les diverses races méditerranéennes sexuellement non isolées, sont toutes diploïdes ($2n = 18$), a donné, au contact d'un taxon affine oranais (*S. Munbyana*) une espèce vraisemblablement hybridogène : *S. Embergeri* sp. nov. Cet amphidiploïde ($2n = 36$) semble étroitement localisé au littoral du Maroc oriental.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons présenté quelques données concernant le groupe de *Spergularia salina* Presl. Nous exposons ici les faits relatifs à *Spergularia marginata* Kittel, autre taxon halophile.

Contrairement à ce qu'on observe chez *S. Salina*, il s'agit ici d'un taxon groupant des plantes vivaces, à grandes fleurs complètes où l'autogamie et l'allogamie peuvent intervenir dans des proportions variables selon le climat, les circonstances météorologiques, l'abondance des insectes pollinisateurs, etc. Il est représenté dans la région méditerranéenne par diverses races non sexuellement isolées et présentant entre elles un degré plus ou moins élevé d'introgression. Ces races peuvent avoir une valeur systématique différente selon leur degré d'isolement géographique. Le cas particulier de *S. Munbyana* Pomel est à signaler : limité, d'après nos recherches, à l'Oranie et aux Hauts-plateaux algériens, et bien que possédant des caractères morphologiques, écologiques et cytologiques assez proches de *S. marginata*, ce taxon ne s'introgresse pas avec les différentes formes circonvoisines — et parfois sympatriques — de cette espèce, probablement en raison d'un isolement géographique et sexuel assez ancien, non total cependant.

Toutes ces races, y compris *S. Munbyana*, se sont révélées diploïdes, à $2n = 18$; ce nombre concorde avec celui donné par divers auteurs : Wulff ([2]), Nordenskiöld ([3]), Castro et Fontes ([4]), Reese ([5]), Ratter ([6]), etc., ([7]); nos prédécesseurs avaient effectué leurs comptages sur des races d'origine géographique variée, de l'Écosse au Sahara, sans qu'apparaissent de différences dans le caryotype.

Ici encore, nous avons eu la bonne fortune de pouvoir observer et suivre en culture certaines populations propres au littoral du Maroc oriental. Outre certains caractères morphologiques particuliers — (inflorescences et fleurs très développées, épidermes à cellules plus grandes et surtout *graines d'un type intermédiaire entre les* S. marginata *présahariens et* S. Munbyana) — les individus montrent constamment un caryotype tétraploïde à $2n = 36$. Il s'agit très vraisemblablement d'un « néo-polyploïde » et plus précisément d'un

hybride entre les deux taxa précités, fixé par rétablissement comme amphidiploïde; nous n'avons pu cependant obtenir confirmation de cette hypothèse, les hybrides de F[1] *S. marginata* (« aride ») × *S. Munbyana* étant toujours stériles

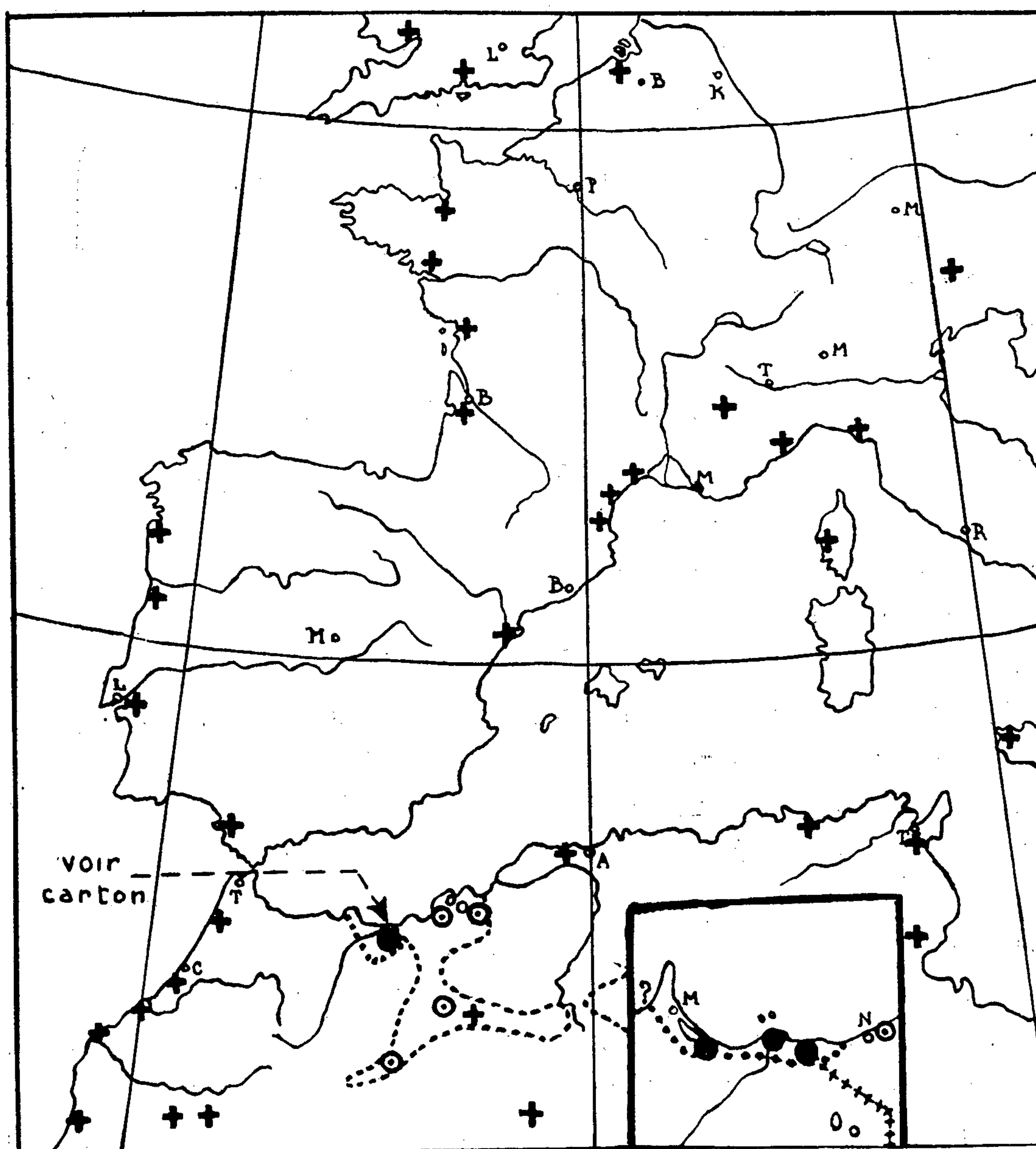


Fig. 1. — Répartition dans le bassin occidental de la Méditerranée et sur la côte du Maroc oriental (carton *en bas à droite*) de quelques populations de *S. marginata* et *S. Munbyana* diploïdes et de leur hybride supposé *S. Embergeri* tétraploïde. Légende des signes annexée à la carte.

en culture, par suite d'anomalies méiotiques. On voit sur la carte (*fig.* 1) que l'hybride supposé a pris naissance au point de contact entre les aires de *S. Munbyana* et *S. marginata.*

Ajoutons qu'en culture le nouveau taxon, pour lequel nous proposons le nom de *S. Embergeri* sp. nov., s'est montré extrêmement robuste, voire envahissant par rapport à toutes les autres races de *S. marginata*. Ceci semble confirmer que son aire, très restreinte d'après nos recherches, est d'origine récente et en voie d'extension.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) *Comptes rendus*, **250**, 1960, p. 4429.

(2) *Jahrb. wiss. Bot.*, **84**, 1937, p. 812-840.

(3) *in* A. et D. LÖVE, *Bot. Notiser.*, **27**, 1942, p. 18-59.

(4) *Broteria*, **15**, 1946, p. 38-46.

(5) *Flora*, **144**, 1957, p. 598-634.

(6) *A cytogenetic study in* Spergularia (*Thèse Ph. Doct.*), Liverpool, 1959.

(7) Seuls BLACKBURN et MORTON *in New Phytolog.*, **56**, 1957, p. 84-90, donnent un nombre de $2n = 36$ pour une forme britannique; mais il s'agit très vraisemblablement d'une erreur de détermination (confusion avec *S. salina*).

(*Institut de Botanique, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur la reprise de l'activité du cambium de cultivars de* Populus, *cultivé* in vitro. Note (*) de MM. **Jean Chardenon** et **Bernard Taris**, présentée par M. Philibert Guinier.

Dans la zone tempérée, l'activité des méristèmes secondaires est discontinue. Nous avons cherché à préciser la reprise de cette activité en cultivant *in vitro* des fragments de quatre cultivars de *Populus*, trois appartenant à l'espèce hybride, *Populus* × *euramericana* : *a.* « robusta »; *b.* « I 214 »; *c.* « serotina de Champagne » un à l'espèce *Populus deltoïdes*; *d.* « Virginie de Frignicourt ».

Divers auteurs ont étudié le cycle annuel de l'activité cambiale et ses rapports avec le développement des bourgeons. En particulier, Camus a apporté dans ce domaine une contribution fondamentale.

Nous avons cherché à savoir si, dans les conditions particulières où s'effectuent les cultures de tissus, on retrouve le cycle naturel qui, pour les années 1955 à 1958, dans la région parisienne, a pu être établi comme suit :

Cultivar.	Feuillaison.	Défeuillaison.
a	8-10 avril	25 octobre-2 novembre
b	2- 5 »	25-30 novembre
c	25-30 »	23-25 octobre
d	15-20 »	26 octobre-5 novembre

Les fragments de rameaux ont été mis en culture le jour même du prélèvement, au début de chaque mois en 1958 et 1959. Ils ont été soumis à l'éclairement continu au moyen d'une source lumineuse placée à 30-35 cm de distance, la température avoisinant 20°. Un milieu de repiquage classique a été utilisé, les teneurs en acide naphtyl acétique, vitamine B_1, méso-inositol étant : ANA : 10^{-6}; vitamine B_1 : 10^{-6}; méso-inositol : 10^{-4}.

Des lots témoins, sans substances de croissance, avaient été également constitués. Le tableau ci-après donne pour les lots avec substances de croissance les moyennes des volumes des proliférations, évalués selon une échelle conventionnelle ainsi définie : 0 : aucun développement; 5 : les tissus néoformés s'appliquent contre les parois du tube de culture (25 mm de diamètre); 1 à 4 : stades intermédiaires.

	Mois.											
Cultivar.	Janv.	Fév.	Mars.	Avril.	Mai.	Juin.	Juil.	Août.	Sept.	Oct.	Nov.	Déc.
a	2,5	2	1	1	3	3	2,5	2	2,5	2	3	2
b	2	1	1	1	2	2	2	2	1,5	2	3	1,5
c	0,5	1	0,5	1	3	2	2	2	2	3	2,5	1,5
d	0	2	2,5	1	1,5	2	2	2	1	2	2,5	1

Le développement des lots témoins est à peu près parallèle à celui des lots traités, bien que constamment plus faible.

Comme dans les expériences de Jacquiot, Priestley, Wareing, le cambium reprend son activité à n'importe quel mois lorsqu'on le place dans des conditions favorables. L'intervention des bourgeons n'est donc pas nécessaire.

Les proliférations sont plus abondantes à certaines périodes de l'année (mai-juin et octobre-novembre).

Si l'on compare les résultats obtenus à l'aide des différents cultivars, l'ordre de classement est le suivant : 1° « robusta »; 2° « serotina de Champagne » et « I 214 »; 3° « Virginie »; mais les différences ne paraissent significatives qu'entre « robusta » et l'ensemble des autres cultivars étudiés.

(*) Séance du 27 juin 1960.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles observations sur les substances capables de stimuler la formation d'éthylène par le* Penicillium digitatum *Sacc.* Note (*) de M. **Phan-Chon-Ton**, transmise par M. Raoul Combes.

Une stimulation de la production d'éthylène par le *Penicillium digitatum* a été obtenue en apportant diverses substances à des cultures de ce champignon. A part le saccharose et le glucose, l'alanine, le glycérol et l'éthanol ont donné les meilleurs résultats.

Lors de la publication de notre précédente Note [1], nous avions amorcé la recherche de substances capables de stimuler la formation d'éthylène par le *Penicillium digitatum.* Nos essais antérieurs avaient montré que des trois sucres étudiés, le saccharose, le fructose et le glucose, ce dernier semblait être la meilleure source de carbone pour la formation de l'éthylène. Ce résultat était contraire aux données des autres auteurs qui accordaient une préférence soit au saccharose, soit au fructose. Or nos résultats ont trouvé depuis leur confirmation. D'une part, dans un travail de J. E. Courtois, C. Carrère et F. Petek [2], il a été établi que le fructose n'est pas métabolisé par le *Penicillium digitatum.* D'autre part, lorsque nous donnons au champignon du saccharose radioactif, uniformément marqué sur tous ses carbones, nous assistons à une disparition très rapide de ce sucre, et nous ne décelons qu'une très faible quantité de glucose radioactif dans le champignon, alors que le fructose s'y accumule abondamment. Comme l'éthylène émis est radioactif, il provient, selon toute vraisemblance, du glucose et non du fructose. Nous faisons donc nos cultures de *Penicillium digitatum* sur un milieu synthétique liquide renfermant du glucose comme source de carbone.

Pour tenter de déceler les précurseurs possibles de l'éthylène, nous avons d'abord fait l'analyse de cultures normales (milieu et extrait du champignon). Ensuite, nous avons fourni, à des cultures pures au repos, celles des substances révélées par l'analyse qui nous ont paru intéressantes, afin d'en observer l'efficacité dans la formation de l'éthylène par le champignon. Nous avons également utilisé d'autres substances, non décelées par l'analyse, mais chimiquement apparentées à celles trouvées dans le *Penicillium* étudié. Enfin, parallèlement à l'étude de l'émission de l'éthylène, nous avons suivi les retentissements métaboliques de l'apport, dans la culture, des substances considérées. Nous examinerons successivement les effets de la fourniture de glucides, d'acides aminés, d'acides organiques, enfin, de diverses substances qui se sont révélées intéressantes.

Les glucides et la production d'éthylène. — Dans le milieu comme dans l'extrait de champignon, on trouve des glucides complexes, des disaccharides (saccharose), du glucose, du galactose, du fructose, de l'arabinose, du ribose et un corps dont les caractères analytiques (R_f en chromato-

graphie sur papier, couleur de la réaction au phosphate de para-anisidine) semblent indiquer qu'il est en C_3, et à fonction cétonique. Nous avons administré à des cultures la plupart des glucides décelés dans le champignon pour tenter d'obtenir de l'éthylène. Sans parler des trioses que nous n'avons pas encore pu essayer, aucun glucide autre que le glucose et le saccharose ne donne naissance à cet hydrocarbure. Ceci confirme donc nos résultats antérieurs.

Les acides aminés et la production d'éthylène. — L'analyse chromatographique des acides aminés du milieu de culture nous a conduit à fixer notre attention sur deux d'entre eux : l'acide glutamique et l'alanine. Ils se forment très rapidement après addition de glucose et sont plus abondants que les autres.

L'acide glutamique fourni au champignon ne donne naissance qu'à très peu d'éthylène. Il est d'ailleurs difficilement absorbé. L'alanine, par contre, provoque une émission très rapide d'éthylène, si l'on a pris soin de l'administrer conjointement avec du glucose (tableaux I et I *bis*).

TABLEAU I.

Jour.	Éthylène produit (mm³ par 24 h). Alanine.	Alanine + Glucose.	Jour.	Éthylène produit (mm³ par 24 h). Alanine.	Alanine + Glucose.
1er.......	6,6	6,6	4e.......	4,4	5,5
2e.......	3,5	4,1	5e.......	0	28,0
3e.......	2,5	12,2	6e.......	-	17,5

TABLEAU I *bis*.

Substrat.	Éthylène produit (mm³ en 24 h).	Substrat.	Éthylène produit (mm³ en 24 h).
Glucose	35	Glucose + Alanine.....	150

TABLEAU II.

Temps (h).	Radioactivité apparente (coups/mn). Acides aminés totaux.	Acides organiques totaux.	Temps (h).	Radioactivité apparente (coups/mn). Acides aminés totaux.	Acides organiques totaux.
0........	470	70	6......	370	60
0,5......	440	110	24......	420	50
1,5......	**270** (min)	**130** (max)	48......	520	45

Quand on étudie les phénomènes consécutifs à l'apport d'alanine, on s'aperçoit que cet acide aminé commence par disparaître du milieu pour y reparaître progressivement ensuite. C'est ce qu'a montré un essai fait avec de l'alanine radioactif. La radioactivité apparente de la fraction « acides aminés » accuse une chute rapide, puis une augmentation progressive (tableau II). Or l'analyse chromatographique suivie d'une radiophotographie montre que, dans cette fraction, seule l'alanine est radioactive. Nous pouvons signaler corrélativement que la radioactivité apparente de la fraction « acides organiques » correspondante évolue de façon

inverse (tableau II). L'alanine pourrait donc se transformer transitoirement en un acide organique.

Nous avons étudié également l'action d'autres acides aminés. La proline, la glutamine, la valine et l'acide γ-aminobutyrique engendrent de petites quantités d'éthylène. L'acide aspartique en provoque une assez importante production. La sérine et la glycine ont donné des résultats négatifs.

Par ailleurs, nous avons inhibé la production d'éthylène en soumettant des cultures de *Penicillium digitatum* sur glucose à une température de 30° C. On voit alors s'accumuler l'acide γ-aminobutyrique et l'asparagine dans le milieu. Ces deux corps diminuent lorsqu'on remet les cultures à 25° C, au profit de l'acide glutamique et de l'acide aspartique.

Finalement, l'alanine est, parmi les aminoacides étudiés, celui qui stimule le plus la production d'éthylène; mais l'étude des dérivés de l'alanine retrouvés dans le milieu de culture ne permet pas jusqu'ici de déceler la voie suivie dans le passage de cet aminoacide à l'éthylène.

Les acides organiques et la production d'éthylène. — L'analyse de la fraction acide du milieu de culture de *Penicillium digitatum* révèle une grande quantité d'esters phosphoriques de glucides, et, comme acides organiques proprement dits, l'acide succinique et un autre qui lui est proche et qui pourrait être l'acide fumarique. L'identification de ce dernier est encore incertaine à cause de sa faible concentration dans le milieu.

Nous avons fait un grand nombre de tentatives d'obtention d'éthylène avec des acides organiques. L'acide glycérique, l'acide pyruvique, l'acide acétique, et la plupart des acides du cycle de Krebs (en particulier : acide citrique, acide succinique, acide malique) ont donné des résultats négatifs. Seul l'acide fumarique, fourni à la place du glucose, a donné naissance à de l'éthylène.

Influence d'autres substances sur la production d'éthylène. — Nous avons déjà signalé dans la Note précédente que le glycérol accélérait la production d'éthylène.

L'alcool éthylique, à la concentration finale de 1 %, donne naissance à une grande quantité d'éthylène. Il n'est cependant pas encore possible de savoir quelle est la voie de passage de l'éthanol à l'éthylène; les précurseurs immédiats de cet alcool dans la fermentation (acétaldéhyde et acide pyruvique), ajoutés aux cultures, ne stimulent pas la production d'éthylène.

Finalement, les résultats que nous avons obtenus jusqu'ici ne nous permettent pas encore de tirer une conclusion précise, mais ils semblent indiquer que la formation de l'éthylène se fait par l'intermédiaire d'un dérivé en C_2 ou C_3 du glucose, formé facilement par le *Penicillium digitatum* à partir de l'alanine, du glycérol et de l'éthanol.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1243.

(2) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, n°s 9-10, 1959, p. 1251-1259.

(*Laboratoire de Biologie végétale, Station du Froid, Bellevue, C. N. R. S.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action des températures relativement basses sur la germination, dans la kinétine, des semences de Laitue, variété « Grand Rapids »*. Note (*) de M[lle] **Judith Weisz**, transmise par M. Raoul Combes.

La kinétine, à 26° C, n'agit presque pas sur la germination des akènes, à l'obscurité, mais, après illumination, on observe une forte stimulation. Par contre, vers 15 à 16° C, la kinétine inhibe la germination aussi bien à l'obscurité qu'après éclairement. Cette inhibition disparaît par la prolongation de la durée de germination.

La kinétine (6-furfuryl-aminopurine) a une action spéciale sur la germination des semences photoblastiques de Laitue, variété « Grand Rapids » ([1]) : à la température de 26° C et à l'obscurité, la solution utilisée (de concentration 5.10^{-5} M) n'augmente que de 2 à 4 % le pourcentage de germination par rapport à l'eau, mais un éclairement d'environ 5 lx de lumière rouge (6 200-6 800 Å) pendant 40 s après 7 h d'imbibition, augmente le pourcentage de germination d'environ 50 % ou davantage; tout se passe comme si la lumière et la kinétine avaient une action synergique.

La température seule peut stimuler la germination, et celle à laquelle le pourcentage de germination à l'obscurité est le plus élevé, se situe entre 14 et 16° C ([2]). Il a paru intéressant de chercher ce que devenait la stimulation de la kinétine dans ces conditions :

Les akènes sont semés dans des boîtes de Pétri sur papier filtre avec 3 ml de solution ou d'eau, puis transférés dans une étuve obscure réglée à 14° C. Après 7 h d'imbibition, certains lots sont illuminés avec environ 5 lx de lumière rouge pendant 40 s, puis remis à l'étuve. Les semences sont comptées 48 h après l'éclairement. Le tableau suivant indique les résultats obtenus :

Effet de la kinétine sur la germination à 14° C.

		Eau (%).	Kinétine (5.10^{-5} M) (%).
26°	Obscurité	6	9
	Lumière rouge	24	42
14°	Obscurité	32	22
	Lumière rouge	62	30

On voit qu'à cette température relativement basse, l'effet de la kinétine est inversé : de stimulatrice de la germination, elle est devenue inhibitrice; mais alors qu'à 26° à l'obscurité la stimulation est très faible, à 14° l'inhibition est grande tant à l'obscurité qu'à la lumière.

Nous avons voulu déterminer l'effet de la concentration de la kinétine. Malheureusement on ne peut dépasser 5.10^{-4} M à cause de l'insolubilité aux pH physiologiques 6 à 7. A cette concentration maximale, l'effet inhibiteur à 14° C est aussi net ou un peu plus net qu'à 5.10^{-5} M. Mais la concentration de 5.10^{-6} M est très faiblement inhibitrice à 14° C : les

pourcentages de germination ne diffèrent pas significativement de ceux qu'on observe dans l'eau seule, bien que, à 26° C, la même concentration faible en kinétine produise, après éclairement, un effet stimulateur presque égal à celui que provoque la concentration 5.10^{-5} M.

De son côté, le rouge sombre agit à 14° C de la même manière qu'à 26° C. Seul, il donne le même pourcentage qu'à l'obscurité; s'il est donné immédiatement après un éclairement en rouge clair, il annule l'effet stimulateur de celui-ci.

Il faut aussi noter, pour l'interprétation des chiffres de germination, que les lots de semences tirées d'un même sac de Laitue « Grand Rapids », assez homogènes à un moment déterminé, présentent, d'un jour à l'autre, une variabilité assez grande du pouvoir germinatif, de sorte que les résultats doivent toujours, comme il en fut ici, être appréciés par rapport à des lots-témoins, rigoureusement simultanés, mais non par comparaison d'une expérience à une autre faite à un autre moment [3].

Nous avons aussi voulu déterminer à quelle température s'inverse l'action de la kinétine. Les essais préliminaires sur ce point, à 18 ou à 20° C, ont donné, soit une égalité des résultats avec ou sans kinétine, soit tantôt une stimulation, tantôt une inhibition, ce qui semble indiquer que, si la kinétine est nettement inhibitrice de la germination à 14° C à la lumière comme à l'obscurité, et nettement stimulatrice à 26° C à la lumière surtout, l'inversion se situe aux environs de 18 à 20° C.

Sachant que les températures basses ont pour effet de ralentir les réactions chimiques, nous avons voulu voir ce qui se passe si, au lieu de compter les akènes germés au bout de 48 h, on les compte au bout d'un temps plus long. Les résultats se présentent ainsi :

Effet de la durée de la germination sur l'inhibition par la kinétine à 14° C.

	Eau (%).	Kinétine (5.10^{-5} M) (%).
Semences germées comptées après 48 h.	16	9
Semences germées comptées après 96 h.	17	22

Donc, après seulement 96 h, le pourcentage de germination dans la kinétine a rattrapé celui des semences germant dans l'eau, dont le pourcentage n'a pas sensiblement changé après ces 2 jours supplémentaires. Pensant que, si l'on augmentait encore le temps de germination, on finirait peut-être par obtenir la même stimulation qu'à 26°, nous avons laissé les semences à l'étuve, à la même température de 14° C, pendant 9 jours : les pourcentages de germination, après 48 h, dans l'eau et la kinétine, étant respectivement, dans cet autre essai, de 33 et 14 %, nous avons obtenu, après 9 jours, 41 et 37 %. Les résultats sont donc du même type que les précédents (après 96 h), montrant ainsi qu'à 14° C, la kinétine ne possède réellement plus son pouvoir stimulateur. Par contre, son effet inhibiteur à 14° C se révèle être surtout de ralentir la germination, et non de l'inhiber absolument.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) CARLOS O. MILLER, *Plant Phys.*, 33, 1958, p. 115.

(2) M. EVENARI, G. NEUMANN et G. STEIN, *Nature*, 172, 1953, p. 452; M. EVENARI, *Bull. Soc. Franç. Phys. végét.*, 3, 1957, p. 105-124.

(3) Chaque nombre représente la moyenne des résultats donnés par trois ou quatre boîtes de Petri ensemencées de 100 akènes environ. La sécurité de chaque moyenne peut atteindre le seuil de 0,001 mais ne s'abaisse jamais au-dessous de 0,05. La valeur de la sécurité des différences des chiffres avant et après traitement est du même ordre.

D'une expérience à l'autre les témoins pouvant présenter une variation de 10 à 20 %, on ne peut pas faire de calcul de significativité.

(Cette grande variabilité des semences de Laitue est due à leur très grande sensitivité, à un facteur extérieur encore inconnu qui n'est ni l'humidité ni la lumière ni la température. Cette question est en cours d'étude au laboratoire.)

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université Hébraïque de Jérusalem.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations des propriétés décarboxylantes des composés à fonction thiol dans les feuilles de Pomme de terre.* Note (*) de Mme **Claude Rozier-Vinot**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Au cours de cycles végétatifs se déroulant dans des conditions variables et à partir de tubercules de semence d'âges différents, on observe, parallèlement à des modifications morphologiques importantes, des variations dans l'évolution des propriétés décarboxylantes des composés à fonction thiol.

Chez la Pomme de terre, suivant les conditions de culture et l'âge du tubercule de semence, on observe des modifications morphologiques importantes ([1]). Je me suis proposée de rechercher si, aux variations constatées, correspond un changement dans l'évolution des composés sulfhydrylés ([2]), ([4]). En 1957, j'avais envisagé plus particulièrement le comportement des tubercules ([3]); j'examinerai ici celui des feuilles. Pour tous mes essais, j'ai retenu la variété Bintje.

Étude comparative de plantations faites à diverses époques de l'année. — Les tubercules de semence, de même origine, sont âgés respectivement de 4 à 10 mois pour les plantations précoce et tardive. Les expériences sont effectuées en serre ouverte et en plein champ. Le nombre de tiges par plante, variable, est maximal pour les plantations tardives issues de tubercules éloignés du stade de la dominance apicale. Les valeurs mésoxaliques sont déterminées ([4]) pour les feuilles de la tige unique ou de la tige principale. Les feuilles (limbes) sont réparties en quatre lots selon le schéma suivant, les résultats obtenus consignés dans le tableau I.

Tableau I.

Age du tubercule de semence.	Date de la plantation en pots.	Temps de végétation (jours).	Valeurs mésoxaliques foliaires. Lot 1.	Lot 2.	Lot 3.	Lot 4.	Hauteur des tiges (cm).
4 mois...	27 janvier 1958	85	22	21	31	27	40-60
	Plantation	94	10	16	25	25	40-60
	précoce	145	-	3,5	13	23	60
10 mois...	1er août 1958	39	10	11	26	28	50-60
	Plantation	64	3	11	10	10	60
	tardive	85	2	3	4	14	60

Pour une tige donnée, les valeurs mésoxaliques ne sont pas les mêmes pour les différents lots de feuilles : elles augmentent généralement du lot 1 au lot 3. Le lot 4, très sensible aux facteurs qui peuvent influer sur le fonctionnement des méristèmes foliaires, possède ici une valeur, soit de l'ordre de celle du lot 3, soit supérieure (fin de végétation). Au cours de l'évolution d'une plantation, les propriétés décarboxylantes d'un lot donné

de feuilles vont en diminuant; ceci est net si l'on considère les valeurs extrêmes. Enfin, après 85 jours de culture, les valeurs mésoxaliques foliaires de la plantation précoce sont plus élevées que celles de la plantation tardive. Les observations en plein champ confirment dans l'ensemble ces conclusions.

Influences respectives de l'âge du tubercule de semence et des facteurs saisonniers. — Au cours des essais précédents les influences de l'âge du tubercule et de la saison de culture se superposaient. Les observations ci-après permettent de dissocier partiellement les deux facteurs.

— Des tubercules récoltés à la même date, conservés un même temps, peuvent ne pas se trouver dans un état physiologique identique si leurs conditions de formation ou de conservation ne sont pas semblables. Plus ou moins proches du stade de la dominance apicale ou du stade d'incubation ([5]), etc., ils n'ont pas le même âge physiologique. Ainsi, des tubercules âgés de 3,5 mois ont donné des plantes à une et trois tiges. Les valeurs mésoxaliques foliaires correspondantes sont indiquées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Age du tubercule de semence.	Date de la plantation en pots.	Temps de végétation.	Caractéristiques des plantes et des tiges.	Valeurs mésoxaliques foliaires. Lot 1.	Lot 2.	Lot 3.	Lot 4.
3,5 mois...	15 sept. 1959	37 jours	1 tige de 30 cm	2	13	16	15
			3 tiges, grande tige de 30 cm	3	3	13	10

Les valeurs sont plus fortes pour les plantes monotiges. Donc, après un même temps de végétation, les propriétés décarboxylantes des feuilles sont plus élevées pour les tiges issues des tubercules à dominance apicale stricte, physiologiquement les plus jeunes.

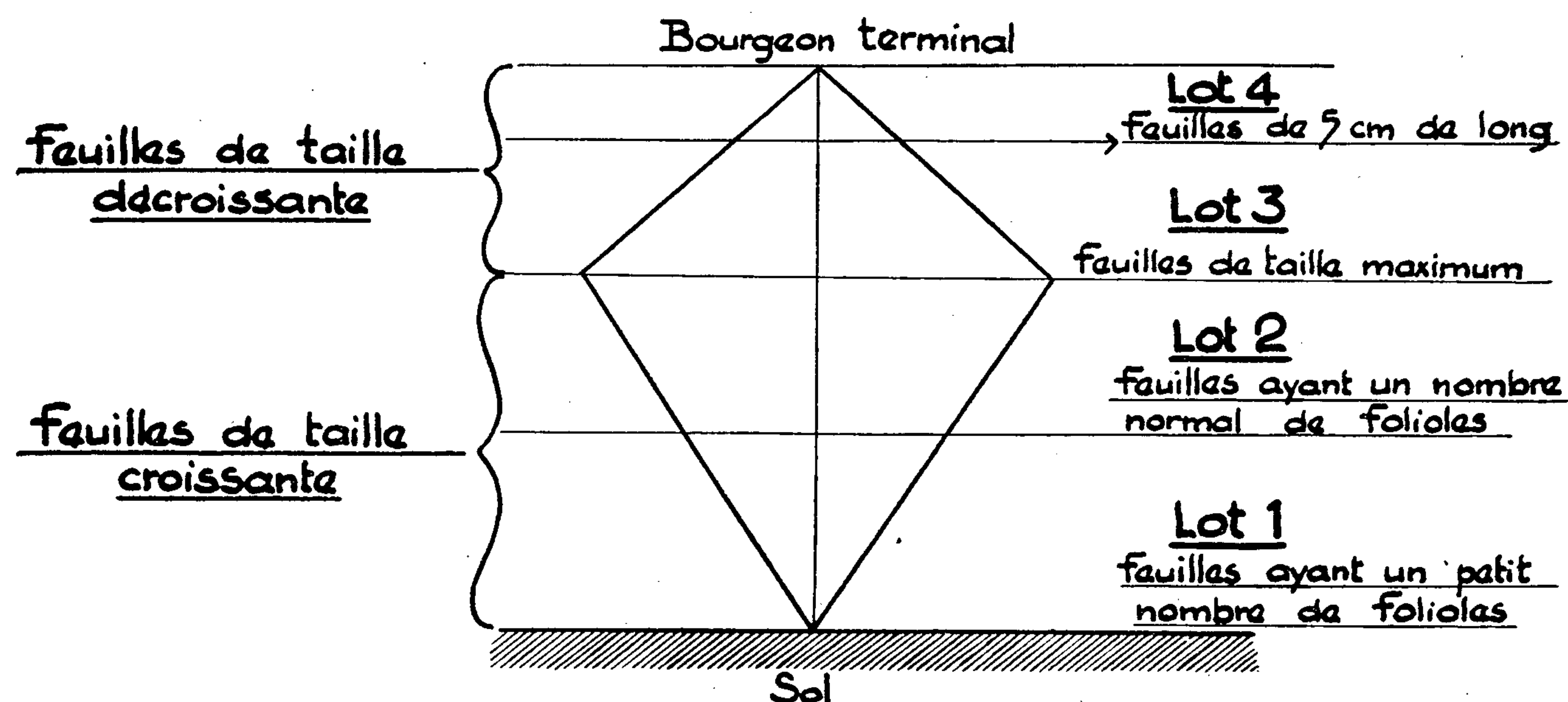
— L'influence des facteurs saisonniers apparaît si l'on plante, les uns en janvier, les autres en septembre, des tubercules âgés de 3,5 à 4 mois. Le tableau III résume les résultats obtenus.

TABLEAU III.

Age du tubercule de semence.	Date de la plantation en pots.	Temps de végétation (jours).	Valeurs mésoxaliques foliaires. Lot 1.	Lot 2.	Lot 3.	Lot 4.	Hauteurs des tiges (cm).
3,5 à 4 mois...	27 janv. 1958	85	22	21	31	27	36-40
	15 sept. 1959	37	2	13	16	15	30

Les valeurs mésoxaliques foliaires sont nettement plus faibles pour la plantation tardive d'aspect plus chétif, bien que le temps de végétation soit plus court. On peut penser, soit à une action directe des facteurs saisonniers sur le feuillage, soit à une action indirecte de ces facteurs par

l'intermédiaire des tubercules de semence ([6]). En effet, si ces tubercules sont bien de même âge, ils proviennent de cultures faites à des saisons différentes. Directe ou transmise, l'influence saisonnière semble bien établie.



En conclusion, les valeurs mésoxaliques foliaires sont différentes suivant la position des feuilles sur la tige. En période de bonne croissance de la plante, dans les conditions naturelles, elles vont en augmentant des feuilles du lot 1 à celles du lot 3 et généralement du lot 4; entre le début et la fin de la végétation, elles diminuent nettement pour chaque catégorie de feuilles.

Les facteurs tels que l'âge du tubercule de semence, la saison, etc., retentissent non seulement sur la morphologie des plantes mais encore sur l'activité des composés sulfhydrylés.

(*) Séance du 20 juin 1960.

([1]) K. KAWAKAMI, *Physiological aspects of Potato seed tubers*, 1952, Sasayama, Japan; P. MADEC et P. PERENNEC, *Eur. Pot. J.*, 1, 1959, p. 5-26; S. SIDORYK, *Rocz. Nauk. roln.*, série A, Polska, 79, n° 3, 1959, p. 851-875.

([2]) E. S. G. BARRON, *Adv. in Enzymology*, 11, 1951, p. 202-266; F. S. HAMMETT et S. S. CHAPMAN, *Growth*, 2, 1938, p. 297.

([3]) C. VINOT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2514.

([4]) G. BRUNEL-CAPELLE, *Thèse doct. Sciences*, Paris, 1955; M. GOAS, *Thèse doct. Sciences*, Toulouse, 1959.

([5]) V. M. SAVIC, *Sovetskaya Botanika*, 6, 1943, p. 35-41.

([6]) P. S. PETRI, *Eur. Pot. J.*, 2, n° 3, 1959, p. 153-165.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles recherches de cyclitols dans quelques groupes botaniques; signification phylogénique du séquoyitol.* Note (*) de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Le présent travail rassemble les résultats obtenus sur la recherche de quelques cyclitols : séquoyitol, dambonitol, québrachitol, viburnitol. Toutes les plantes examinées ont été traitées par une méthode déjà décrite, avec fermentation et incorporation de l'extrait déféqué au sable (1).

Séquoyitol : *Sa signification dans la phylogénie des Gymnospermes.* — Quelques nouvelles extractions de séquoyitol (méthyl-5 *myo*-inositol) ont été effectuées chez les Pinacées : une faible quantité de ce cyclitol a été isolée des aiguilles de *Tsuga canadensis* Carr., *Pinus excelsa* Wall., *P. parviflora* S. et Z., *P. Pinaster* Sol., *P. Strobus* L., des cônes de *Picea alba* Link, *Pinus nigra* Arn. var. *austriaca*, *P. Pinaster*, *P. pinea* L. Ces résultats portent à 49 le nombre des Gymnospermes à séquoyitol (2).

Au cours des essais d'extraction de cyclitols chez les Angiospermes, je n'ai jamais rencontré le séquoyitol. En vue de sa recherche, j'ai examiné spécialement les feuilles d'une trentaine d'espèces appartenant aux familles et genres suivants :

Éphédracées (*Ephedra*), Casuarinacées (*Casuarina*), Pipéracées (*Peperomia*), Myricacées (*Myrica*), Juglandaces (*Juglans*), Bétulacées (*Carpinus*, *Alnus*), Fagacées (*Fagus*, *Castanea*), Ulmacées (*Ulmus*, *Zelkova*), Moracées (*Morus*, *Ficus*), Magnoliacées (*Magnolia*, cônes de *M. macrophylla* et *M. grandiflora*), Légumineuses (*Vicia*, *Phaseolus*), Euphorbiacées (*Mallotus*, *Euphorbia*), Staphyléacées (*Staphylea*), Hippocastanacées (*Æsculus*), Cistacées (*Cistus*), Thyméléacées (*Daphne*), Apocynacées (*Amsonia*, *Vinca*, *Nerium*), Composées (*Chrysanthemum*). Les Ephédracées y figurent en raison de leur position systématique intermédiaire entre Gymnospermes et Angiospermes, les Magnoliacées pour leurs caractères primitifs de Gymnospermes, les Apétales pour leur simplicité florale qui les avait fait considérer comme primitives. Les autres ont été choisies à la limite de groupes botaniques à pinitol ou à québrachitol mais sont elles-mêmes dépourvues de ces deux cyclitols (ou en contiennent peu) : en effet, on peut s'attendre à voir le séquoyitol remplacer ou accompagner ses isomères.

Aucune de ces plantes n'a fourni de séquoyitol. Ainsi, dans l'état actuel de nos connaissances, seules les Gymnospermes renferment ce cyclitol : leur biogénèse est donc caractérisée par la méthylation sélective du *myo*-inositol en position 5. Au contraire, chez les Angiospermes, la méthylation a lieu dans les positions autres que 2 et 5.

Rencontré dans toutes les familles de Gymnospermes, le séquoyitol (et le pinitol qui parfois l'accompagne ou le remplace) établit une liaison chimique entre elles et nous permet de croire à l'unité phylogénique de

leur ensemble. Or les botanistes ont prouvé le polyphylétisme des Gymnospermes par des études morphologiques, paléogéographiques et xylotomiques (Florin, 1938; Emberger, 1944; Gaussen, 1946; Greguss, 1955). Il faut en déduire que le polyphylétisme des groupes actuels cache un monophylétisme lointain remontant peut-être aux Cordaïtales ou aux Ptéridophytes du paléozoïque. Le séquoyitol rencontré aujourd'hui dans les fins de phylums existait sans doute chez un ancêtre commun; il apparaît alors comme un caractère biochimique archaïque conservé depuis l'ère des Préphanérogames en dépit des divergences d'évolution morphologique. Cette remarquable fixité peut s'expliquer par une liaison du séquoyitol avec un métabolisme fondamental spécifique des Gymnospermes.

Malgré leur origine plus récente, les Angiospermes ne montrent pas une telle fixité pour leurs cyclitols. Le pinitol (méthyl-inositol le plus répandu chez les Dicotylédones) affecte des groupes plus ou moins étendus mais toujours dispersés. Dans les *Archichlamydeæ* et *Metachlamydeæ* d'Engler comme dans les *Lignoseæ* et *Herbaceæ* d'Hutchinson, il ne dessine nulle part un phylum de quelque importance et dépasse rarement le cadre d'une famille. Au cours de leur diversification morphologique, les Angiospermes perdent vite les caractères chimiques de leurs ancêtres : le séquoyitol absent des Magnoliales aurait disparu dès l'origine de l'angiospermie; le pinitol des *Magnolia* ou des Caryophyllacées ne persiste pas dans les groupes qui en sont issus.

Dambonitol (diméthyl-1.3 *myo*-inositol). — Il a été isolé des feuilles et écorces de *Nerium Oleander* L., des feuilles de *Vinca minor* L. et *V. major* L. (Apocynacées). Les rendements obtenus avec le *Nerium* (feuilles, 0,54 pour 100 g sec; écorces, 0,30) permettent d'utiliser cette plante comme source de dambonitol; par contre, les *Vinca* sont très pauvres (*V. major*, 0,06). Identification : F 206°, pas d'activité optique, composition centésimale conforme à la formule $C_8H_{16}O_6$, concordance du spectre d'absorption dans l'infrarouge avec celui du dambonitol authentique découvert par A. Girard.

Le dambonitol avait déjà été isolé du suc des lianes à caoutchouc du Gabon (Girard, 1868), du latex d'une Moracée, *Castilloa elastica* (Weber, 1903) et du latex de deux Apocynacées, *Dyera lowii* et *D. costulata* (de Jong, 1908; Comollo et Kiang, 1953).

Québrachitol (méthyl *l*-inositol). — Il a été isolé des écorces de *Celtis occidentalis* L. (Ulmacées), des feuilles d'*Humulus Lupulus* L. (Moracées), *Æsculus parviflora* Walt. (Hippocastanacées), *Artemisia arborescens* L. et *A. camphorata* Vill. (Composées). Les rendements sont faibles (*Humulus*, 0,035 %). Identification : F 193°, $[\alpha]_D$ — 80°. D'autres espèces de ces mêmes familles avaient déjà été examinées ([3]).

La présence de québrachitol chez l'*Humulus Lupulus* (Houblon) rapproche cette espèce du *Cannabis sativa* (Chanvre) qui en contient

également : ces deux genres appartiennent à la sous-famille des Cannabinoïdées. Sept Moracées rangées dans deux autres sous-familles, Moroïdées (*Morus*, *Maclura*, *Broussonetia*) et Artocarpoïdées (quatre espèces de *Ficus*) n'ont pas fourni de québrachitol. Les *Ficus*, pourtant proches du *Castilloa* n'ont pas fourni de dambonitol.

VIBURNITOL (cyclohexanepentol-2.3.5/4.6). — La présence de viburnitol chez les Composées-Anthémidées m'a été révélée par une cristallisation minime obtenue à partir des feuilles d'un *Chrysanthemum*. Il importait d'examiner quelques plantes voisines.

Le viburnitol a été isolé des feuilles de six espèces : *Achillea Millefolium* L., *A. Tournefortii* DC., *Tanacetum vulgare* L., *Chrysanthemum corymbosum* L., *C. Leucanthemum* L. (Grande Marguerite), *C. maximum* Ramond. Les rendements sont faibles : maximum pour *C. Leucanthemum*, 0,07 %. Les *C. flosculosum* L. et *Matricaria inodora* L. n'en ont pas fourni. Identification : F 181°, $[\alpha]_D - 55°$ (anhydre), composition centésimale conforme à la formule $C_6H_{12}O_5$, concordance du spectre d'absorption dans l'infrarouge avec celui du viburnitol isolé du *Menispermum canadense* L. Aucune des Anthémidées examinées n'a fourni de québrachitol : elles sont pourtant voisines des *Artemisia* où ce cyclitol est largement répandu.

La même méthode d'extraction a été appliquée aux feuilles de huit espèces de Composées-Tubuliflores appartenant à des tribus différentes des Anthémidées (genres *Eupatorium*, *Solidago*, *Bellis*, *Helichrysum*, *Coreopsis*, *Tussilago*, *Arctium*, *Serratula*). Le viburnitol n'a été obtenu avec aucune de ces plantes; il semble donc localisé uniquement chez les Anthémidées.

Peu répandu chez les végétaux, le viburnitol avait seulement été isolé d'une Asclépiadacée, une Caprifoliacée et deux Ménispermacées ([4]). La famille des Composées est donc la quatrième dans laquelle on le rencontre.

En résumé, les cyclitols suivants ont été isolés à l'état cristallisé : le séquoyitol de quelques Pinacées, le dambonitol de trois Apocynacées (*Nerium*, *Vinca*), le viburnitol de six Composées-Anthémidées, le québrachitol de plantes diverses. La signification du séquoyitol dans la phylogénie des Gymnospermes a été discutée.

(*) Séance du 27 juin 1960.
([1]) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1913.
([2]) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2377; 247, 1958, p. 2423.
([3]) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 317; *Ann. Pharm. Franç.*, 7, 1949, p. 192.
([4]) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2389.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum d'Histoire naturelle, Paris.*)

ZOOLOGIE. — *Modalités et déterminisme expérimental de la scissiparité chez l'Actinie* Anemonia sulcata *Pennant.* Note (*) de M. **Claude Louis**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Bohn (1908) a signalé que *Anemonia sulcata* se reproduit asexuellement par un processus de division longitudinale. Au cours de cette scissiparité, la sole pédieuse s'étire, par reptation dans deux sens opposés, selon les directions des deux loges directrices; cet étirement entraîne la rupture de la sole pédieuse puis du reste du corps de l'Actinie. Ces phénomènes se produisent spontanément, leur fréquence étant augmentée par divers traitements tels que : passage d'une eau impure dans une eau très pure, passage de l'obscurité à la lumière vive.

J'ai repris ces expériences sur les *Anemonia sulcata* du bassin d'Arcachon, qui présentent d'ailleurs quelques différences caractéristiques par rapport aux spécimens de Bretagne, de la côte basque et de la Méditerranée.

1. Le pourcentage des fissions spontanées varie selon les saisons de 1 % (du 1er au 15 janvier par exemple), à 13 % environ (du 1er au 15 septembre). Il peut être augmenté par différents facteurs expérimentaux dont l'efficacité est la plus grande de la fin du printemps au début de l'automne, période correspondant à une température élevée et à la maturation sexuelle.

Les facteurs expérimentaux les plus efficaces ont été :

— un refroidissement brusque (10 à 20° d'écart en 1 h), suivi d'un réchauffement à la température initiale; le pourcentage de fissions atteint 55 %, les premières divisions débutant 2 h après le traitement, les dernières s'achevant avant le 10e jour. Ce pourcentage se rapporte aux résultats de l'été 1958;

— l'addition de bleu de méthylène à l'eau de mer ambiante ou l'alimentation au moyen de moules ayant accumulé du bleu de méthylène dans leurs tissus; on observe jusqu'à 60 % de fissions dans les jours qui suivent;

— l'incision de la sole pédieuse, perpendiculairement à la direction des siphonoglyphes (60 % de fissions);

— l'assèchement ménagé (20 à 30 % de fissions dans les 24 h).

Se sont révélés inopérants : les variations de la concentration saline, les chocs mécaniques, le jeûne, la suralimentation, l'addition de broyats d'Actinies à l'eau de mer ambiante, l'absorption d'histamine, de phénergan, d'anesthésiques, de teinture d'iode, etc.

Il reste à élucider les phénomènes (nerveux ou musculaires) qui déclenchent cette scissiparité, et leurs relations avec les facteurs expérimentaux mis en oeuvre.

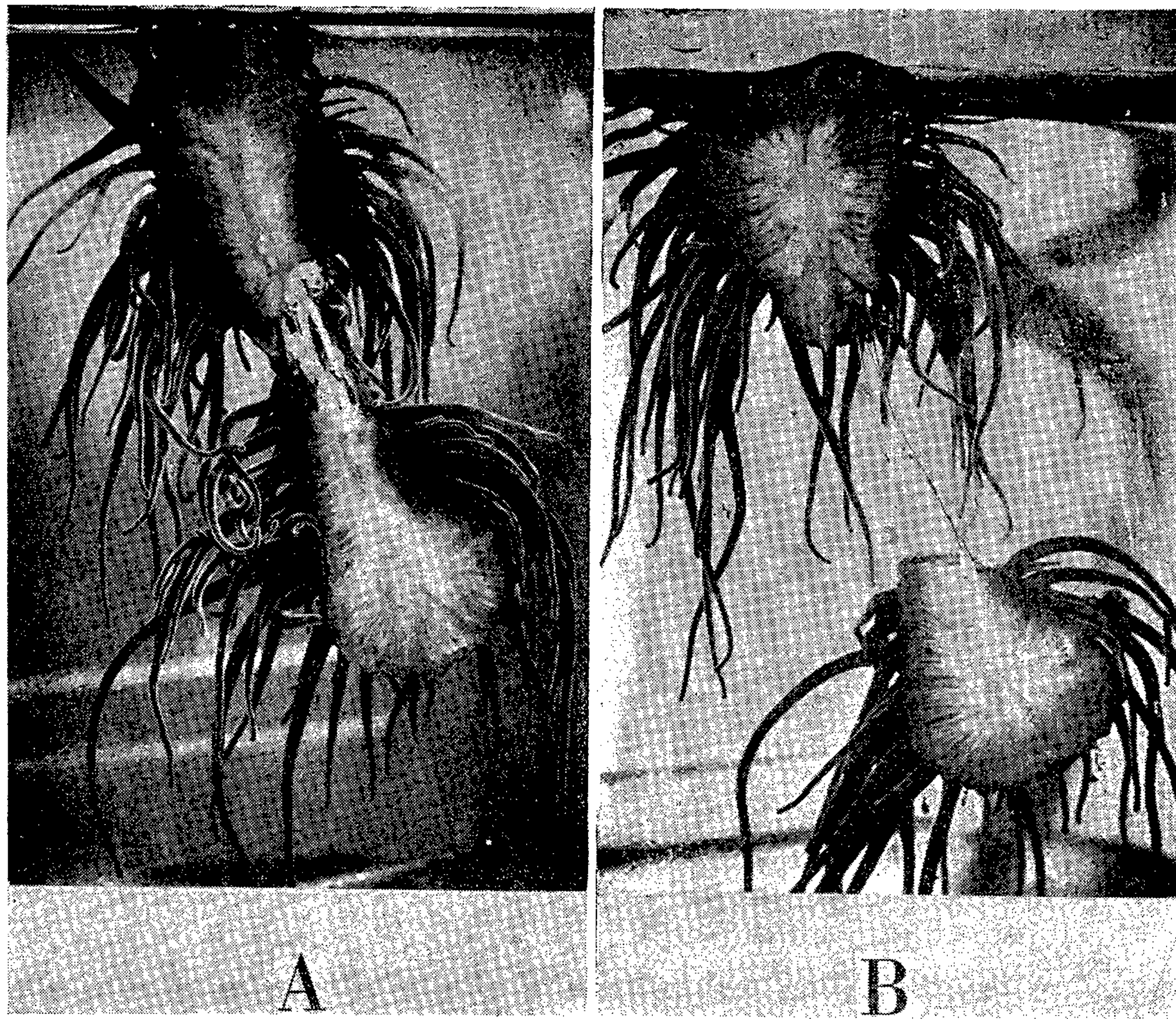


Fig. 1. — *Anemonia sulcata* en division, à 15 mn d'intervalle.

A. La colonne vient de se déchirer et le pharynx est étiré.
B. Fin de division : Les deux individus-fils ne sont plus reliés que par un fin tractus.

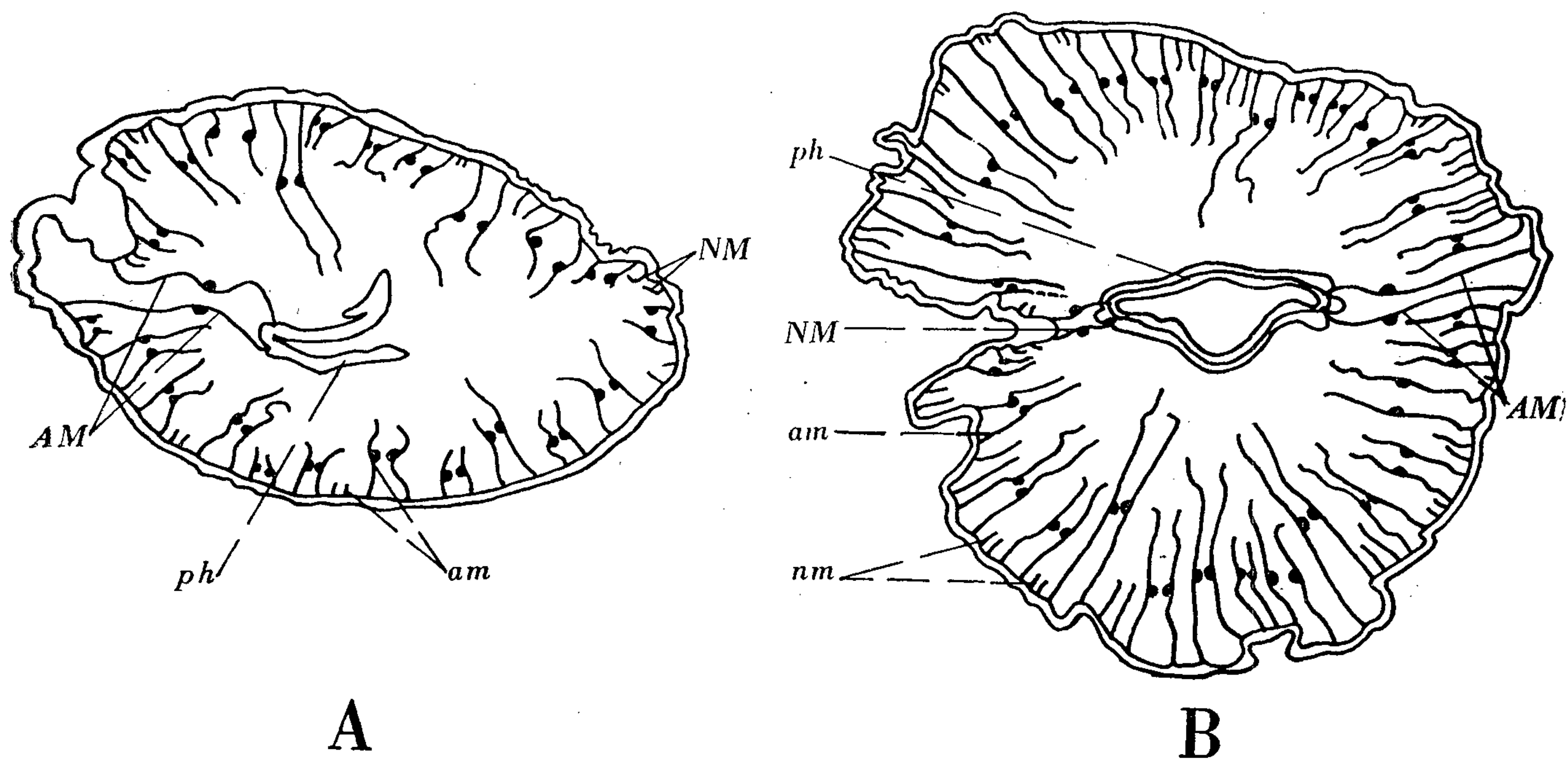


Fig. 2. — Coupes schématiques transversales de deux individus issus d'une même fission, l'un (A) fixé après 6 jours, l'autre (B) après deux mois de régénération. (Nombre initial des cloisons : 30.)

NM., nouveaux mésentères directeurs; *nm.*, nouveaux mésentères intercalaires; AM., mésentères directeurs primitifs; *am.*, mésentères primitifs; *ph.*, pharynx.

2. Les modalités anatomiques de la fission et de la régénération consécutive sont à peu près constantes.

La fission, du début de l'étirement jusqu'à la séparation complète des deux individus, se prolonge pendant une à deux heures (*fig.* 1); elle peut éventuellement marquer un temps d'arrêt prolongé.

Aussitôt séparés, les deux individus-fils cicatrisent leur zone de rupture; après enroulement des lèvres de la plaie, la cicatrisation s'étend de la base au sommet et se termine au niveau du pharynx en environ une semaine. Simultanément se différencient, au niveau de la cicatrice, de nouvelles cloisons directrices, au niveau desquelles un nouveau tentacule se forme en un mois environ. Le nombre de cloisons incomplètes augmente par la poussée dans chaque interloge d'une paire de cloisons nouvelles qui se différencient de la base au sommet de l'Actinie. D'anciennes cloisons incomplètes rejoignent l'œsophage (*fig.* 2).

Un individu en cours de régénération peut se diviser dès le deuxième mois.

Les modalités de cette régénération et la répétition rapide de la fission expliquent les anomalies fréquentes constatées : cloisons directrices ventrales et dorsales non disposées dans le même plan; disposition des cloisons non conforme à la loi de Hollard.

(*) Séance du 20 juin 1960.

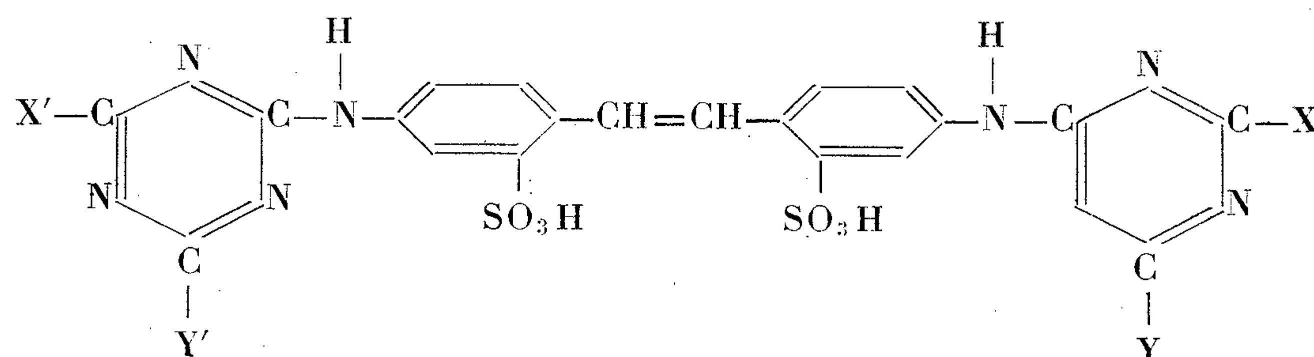
PHYSIOLOGIE. — *Nouveaux composés organiques fluorescents injectés par voie veineuse chez l'Animal et chez l'Homme.* Note de MM. **Jean Castaing** et **André Gouazé**, présentée par M. Léon Binet.

La perfusion intraveineuse chez l'Animal de nouveaux composés organiques fluorescents, certains dérivés diaminostilbène triaziniques, d'autres dérivés de l'imidazolone, donnent une fluorescence intense de la plupart des tissus. Le sel de sodium de l'acide 4.5-diphénylimidazolone *p-p'*-disulfonique est absolument dépourvu de toute toxicité et a été expérimenté chez l'Homme. Cette méthode permet d'abord et surtout la mise en évidence facile et rapide de la qualité de la vascularisation des organes et des tissus.

L'étude de la circulation chez l'Homme, par injection intraveineuse de substances fluorescentes [fluorescéine (1) et (2), antibiotiques du groupe des cyclines (3), (4) et (5)] a donné jusqu'ici des résultats assez décevants.

Nous avons expérimenté (500 souris, 30 lapins et 10 chiens), deux groupes de composés organiques fluorescents absorbant dans un intervalle de 3 000 à 3 800 Å et réémettant entre 4 000 et 5 500 Å dans les régions du bleu-violet, bleu et vert du spectre visible.

Premier groupe : Dérivés diaminostilbène triaziniques de formule générale :

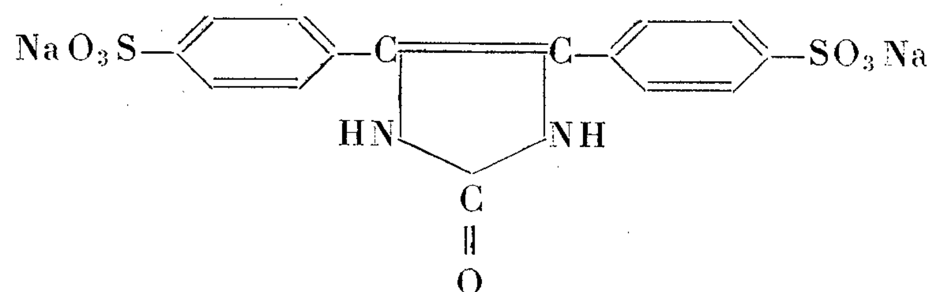


où X et X', Y et Y' représentent des radicaux aliphatiques ou aromatiques semblables ou différents.

Deuxième groupe : Dérivés de l'imidazolone. — Les composés des deux groupes ne rentrent pas dans le cadre des substances cancérigènes et n'ont aucune activité œstrogène attribuable à la molécule stilbénique.

Des essais de toxicité très complets nous ont fait retenir un composé du deuxième groupe, absolument dépourvu de toute toxicité.

C'est le sel de sodium de l'acide 4.5-diphénylimidazolone *p-p'*-disulfonique (composé L).



La DL_{50} de ce composé en particulier est supérieure à 2 g/kg.

Expérimentation sur l'animal. — L'injection intraveineuse (injection rapide ou mieux, perfusion lente : Xg/mn pour un lapin de 2 kg par exemple), d'une solution de composé L à 1 % donne une fluorescence intense de la plupart des tissus.

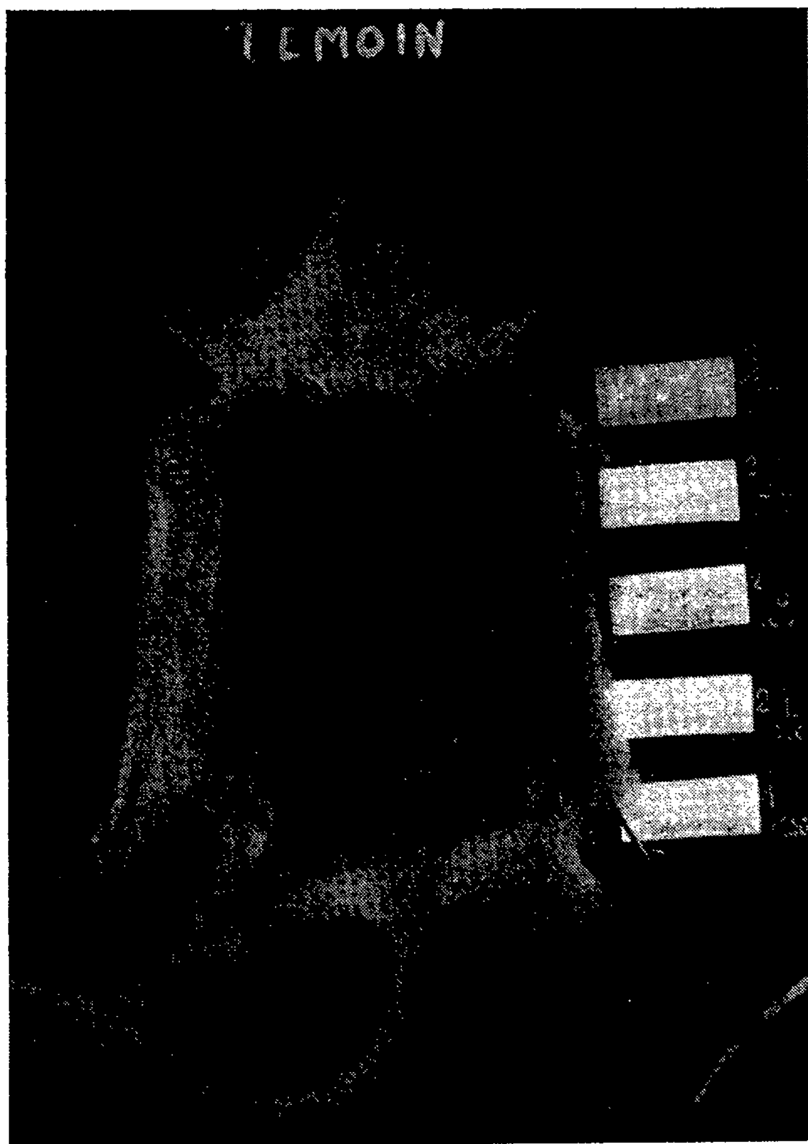




Fig. 1. Fig. 2.

Photographies prises en lumière ultraviolette.

Photographie I. — Souris témoin.

Photographie II. — Souris ayant reçu une injection intraveineuse de 0,5 ml de L à 1 % et sacrifiée 15 mn après l'injection. (Remarquer la fluorescence des téguments, du tractus intestinal, de la vessie et des voies biliaires.)

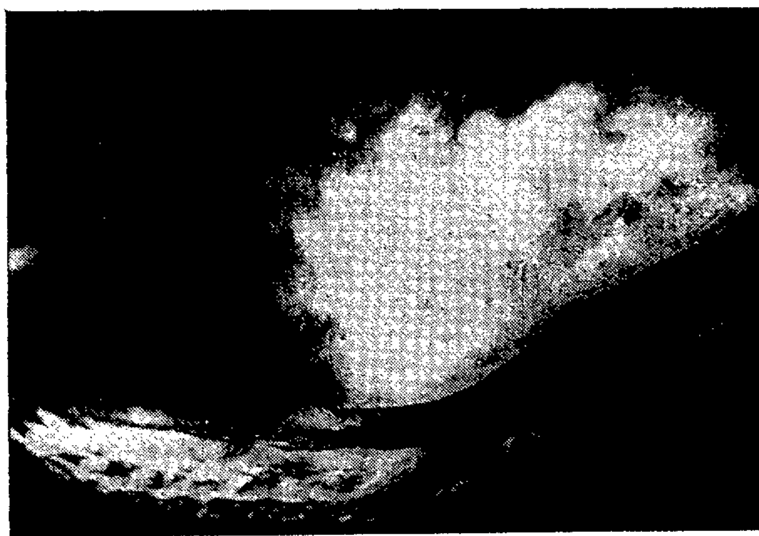




Fig. 3. Fig. 4.

Photographie III. — Fluorescence cutanée chez le Chien (abdomen rasé et laparotomisé).

Photographie IV. — Fluorescence du grêle chez le Chien après injection de L à 1 %. (Le pédicule vasculaire de deux anses intestinales a été lié avant injection, ces anses n'ont aucune fluorescence.)

Cette fluorescence, qui a une durée de une ou plusieurs heures suivant les organes, apparaît dans l'ordre suivant :

1° tractus intestinal, appareil uro-génital, muqueuses, nerfs (doses infimes de l'ordre de 1 à 5 mg/kg);

2° téguments (25 mg/kg en moyenne);

3° voies biliaires (doses plus importantes).

L'urine devient d'une fluorescence intense dès les premiers instants, la bile plus tardivement.

Nous avons expérimenté jusqu'ici ce produit six fois chez l'Homme. Les résultats dont nous ne pouvons tirer encore aucune conclusion paraissent parallèles.

Applications. — Cette méthode permet d'abord et surtout la mise en évidence facile et rapide de la qualité de la vascularisation des organes et des tissus.

Elle permet aussi de contrôler les limites des territoires vasculaires par clampage provisoire avant injection et le repérage facile des organes dans certaines dissections difficiles (cholédoque, uretère, etc.).

(1) J. GOSSET et M. BONVALLET, *Acad. Chir.*, 73, 1947, p. 169-179.
(2) L. LÉGER, *Presse Médicale*, 10, 1947, p. 117.
(3) D. P. RALL, T. LOO, M. LANE et M. G. KELLY, *J. Nat. Cancer Inst.*, 19, 1957, p. 79-84.
(4) J. F. MC LEAY, *Amer. J. Surg.*, 96, 1958, p. 415-419.
(5) R. A. MILCH, D. P. RALL et J. E. TOBIE, *J. Bone and Joint Surg.*, 40 A, 1958, p. 897-910.
(6) *Revue Médicale de Tours*, 1960 (numéro spécial à paraître).

(*Travail du Centre de Recherches de l'École de Médecine de Tours.*)

PHYSIOLOGIE. — *Étude de la variation du niveau des échanges gazeux provoqués par l'ingestion d'aliments y compris l'eau chez le Porc.* Note (*) de M. **Georges Charlet-Léry**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

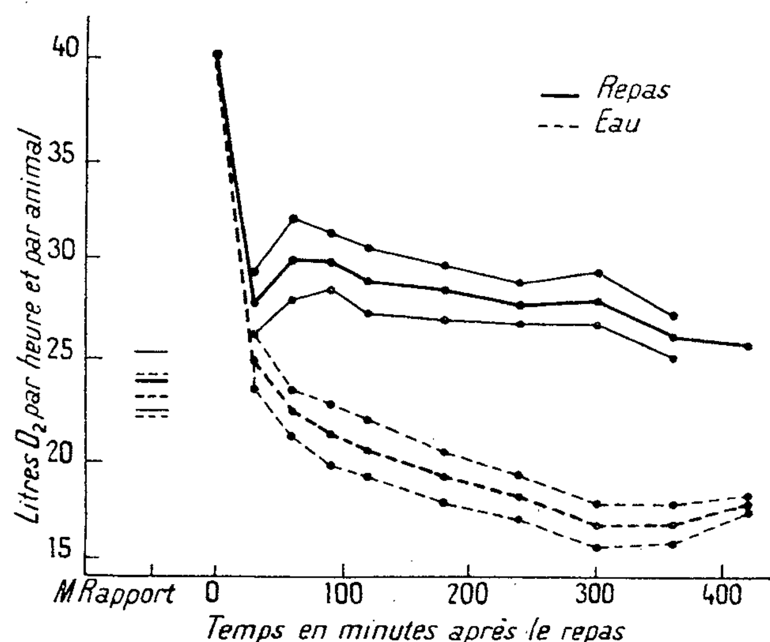
Préalablement à la manifestation de l'extra-chaleur, la consommation même du repas, quel qu'il soit, entraîne chez le Porc une augmentation brutale et simultanée des dépenses d'énergie et des rythmes respiratoires, augmentation dont on pourrait rechercher l'origine soit dans des décharges hormonales, la rapidité du retour aux valeurs originelles lorsque l'animal ne boit que de l'eau le laisse supposer, soit dans le travail respiratoire lui-même.

La nécessité que tous les auteurs reconnaissent, de satisfaire à la condition du jeûne, pour obtenir une mesure correcte de métabolisme basal, montre l'importance attribuée à l'influence des repas sur la dépense d'énergie. Depuis Rubner, de très nombreux auteurs ont étudié l'augmentation, consécutive à l'absorption d'un aliment simple, du métabolisme de base, pris comme référence ([1]). Kellner puis l'École Américaine travaillant sur gros animaux domestiques ont étendu cette notion à l'ingestion de régimes mixtes consommés par des sujets maintenus à leur métabolisme d'entretien. Mais ce sont surtout les travaux de Leroy ([2]) qui ont montré que, préalablement au phénomène ci-dessus, appelé classiquement action dynamique spécifique (A. D. S.), l'ingestion même du repas provoquait une augmentation importante du métabolisme (Mouton, Porc, Poulet).

La rareté des données existantes nous a suggéré la reprise des observations sur le Porc en croissance. Grâce à notre méthode de mesure nous évaluons, avec une précision de 1 %, les échanges gazeux pendant des durées expérimentales relativement courtes, 10 à 15 mn ([3]). Le quotient respiratoire sur une période aussi courte n'ayant pas toujours de signification physiologique, nous envisageons séparément la consommation d'oxygène et le rejet de gaz carbonique. Les sujets, entre 29 et 64 kg, dans la zone de neutralité thermique, consomment, sous forme de bouillie semi-liquide, leur ration journalière en deux repas égaux, à des heures régulières, 9 h 15 et 17 h 45.

Des observations systématiques (85 sur 10 animaux) permettent de comparer la consommation d'oxygène au moment de l'ingestion du repas à celle de la période préprandiale. Cette dernière donnée correspond à une valeur approchée du métabolisme de base (les conditions de repos et de neutralité thermique sont satisfaites, celle de jeûne ne l'est pas rigoureusement : après un jeûne de 15 h l'estomac du porc ainsi alimenté est loin d'être vide). L'augmentation s'élève à $79 \mp 3\%$ pour l'oxygène, à $73 \mp 3\%$ pour le gaz carbonique. Par la suite, le niveau des échanges diminue très rapidement pour atteindre des valeurs de 30 à 40 % supérieures à celles du M. B. approché, et s'abaisse ensuite lentement, le retour aux données initiales n'est pas encore effectué après 8 h.

Cette augmentation en pointe a lieu quel que soit le type de repas qu'ingère le porc : depuis un régime protéiprive, jusqu'à un régime dosant 4,6 % d'azote total (soit 2,5 fois les besoins nutritionnels de l'animal); et ce quelles que soient les quantités de matière sèche ingérée par repas : 37,6 à 73,6 g par unité de $P^{0,70}$ [4] tant que l'animal mange (durée maximale : 45 mn avec un régime à base de pommes de terre). Les observations, avec des sujets ne buvant que de l'eau (40 données), montrent que la phase d'ingestion, parfois plus courte, 5 à 8 mn, que celle du repas normal, 15 à 20 mn, provoque la même augmentation du métabolisme 74 ∓ 5 % pour l'oxygène et 72 ∓ 4 % pour le gaz carbonique. Après absorption d'eau, le retour aux valeurs prépandiales s'effectue dans un intervalle de temps inférieur à 1 h; postérieurement, les données s'abaissent régulièrement au-dessous de ce niveau : il n'y a pas d'extra-chaleur produite consécutivement à l'ingestion d'eau (*figure*).



Les variations de métabolisme inhérentes à la préhension du repas résultent donc de deux phénomènes :

1° augmentation en pointe provoquée par la consommation d'aliments ou d'eau;

2° augmentation persistante due à la présence d'aliments dans le tube digestif et aux conséquences métaboliques qu'entraîne la résorption, groupées sous le nom d'action dynamique spécifique.

L'origine de l'augmentation brutale des échanges gazeux au cours du repas, peut donner lieu à plusieurs hypothèses, étant entendu que la position debout entraîne à elle seule un supplément de dépenses que Brody évalue à 10 % par rapport à la position de repos [5].

L'étude de la respiration du Porc montre qu'elle subit des variations importantes au moment de l'ingestion des repas [6]. Cette respiration, normalement lente et abdominale (10 à 17 mouvements respiratoires par minute), devient rapide et forcée, de type thoracique, lorsque l'animal ingère son repas (20 à 42).

Il y a parallélisme entre les augmentations de consommation d'oxygène

et les rythmes respiratoires : animal Delta : 88 et 82 %; animal Kapa : 28 et 79 %. Mais le retour à la respiration normale a lieu rapidement, en 1 h environ, temps que mettent les échanges gazeux à revenir à leurs valeurs résiduelles, lorsque l'animal ne boit que de l'eau. Il est donc logique d'associer à l'augmentation en pointe du métabolisme les phénomènes qui conditionnent la respiration forcée de l'animal.

Cette augmentation de production de chaleur jointe à de l'hyperpnée se retrouve chez les sujets exécutant un travail musculaire. Nos observations montrent qu'après une course de 10 mn, la respiration prend, chez le Porc, un rythme analogue à celui mesuré pendant le repas (environ 40 mouvements par minute) et que les échanges gazeux sont voisins (tableau ci-dessous).

Échanges gazeux en litres par kilogramme et par heure (animal Eta).

	Oxygène.	Gaz carbonique.
Repas (9 h 15)	1,058	0,879
Après une course de 10 mn (vers 15 h)	0,918	0,813

La rapidité du retour aux valeurs originelles, après simple ingestion d'eau, fait penser à la possibilité d'une décharge hormonale. Chez le Porc, nous avons reproduit la montée du métabolisme énergétique et du rythme respiratoire consécutivement à une injection d'adrénaline; l'ampleur des deux phénomènes est analogue. Mais la splanchnotomie bilatérale n'atténuant pas les conséquences énergétiques de l'ingestion, il y a lieu de penser que d'autres hormones peuvent entrer en jeu (noradrénaline, sympathine).

Une autre hypothèse pourrait être avancée. Les modalités physiques de l'ingestion provoquant un changement de rythme respiratoire ([7]), la dépense énergétique supplémentaire serait partiellement due au travail respiratoire ([8]).

(*) Séance du 27 juin 1960.

([1]) G. SCHAEFFER et E. LEBRETON, *Action dynamique spécifique des protides*, 1938, Hermann, Paris.

([2]) A. M. LEROY, *Soc. Scient. d'Hyg. Aliment.*, 30, n°s 1, 2 et 3, 1943.

([3]) G. CHARLET-LÉRY, *Symposium on energy metabolism*, F. E. Z., Rome, 1958.

([4]) État de réplétion évalué par rapport à la surface corporelle de l'animal, fonction elle-même de $P^{0,70}$ — $S (m^2) = KP^{0,70}$ (kg).

([5]) S. BRODY, *Bioenergetics and growth*, Reinhold, New-York, 1945, p. 910.

([6]) J. DELAGE, H. LEBARS, A. M. LEROY et H. SIMONNET, *Ann. Zoot.*, 1955, p. 173.

([7]) R. A. GRIFFIC, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 828-831.

([8]) R. G. BARTLETT Jr et H. SPECHT, *J. App. Physiol.*, 11, 1957, p. 84-86.

BIOLOGIE. — *Contribution à l'étude du cycle biologique et de la diapause de* Chortophila brassicæ *Bouché* (Diptera Muscidæ). Note (*) de Note de M. **Jacques Missonnier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chortophila brassicæ Bouché est une espèce polyvoltine hétérodyname; elle présente deux ou trois générations au cours de la même année. Une partie des pupes de la première génération assure l'estivation de cette espèce; celles qui se forment à partir de la fin du mois d'août hivernent en totalité : elles présentent une diapause qui est déterminée par les conditions de développement des larves (températures inférieures à 15°) et qui est éliminée par un séjour de deux mois et demi à des températures inférieures à 10°.

Chortophila brassicæ Bouché est une espèce polyvoltine hétérodyname qui présente deux ou trois générations par an et hiverne dans le sol à l'état de pupe [1]. Dans le bassin parisien, les larves de la première génération effectuent leur développement entre le 20 avril et le 25 mai environ; laissées sous les conditions naturelles, une partie seulement des pupes qui viennent de se former évolue rapidement; des adultes apparaissent au cours de la deuxième quinzaine du mois de juin et engendrent une deuxième génération qui en donnera elle-même, et en totalité, une troisième, à partir de la fin du mois d'août. Le reliquat des pupes formées en mai n'évolue pas avant le début du mois d'août : il donne alors des adultes qui sont à l'origine d'une deuxième génération seulement.

L'hivernation de l'espèce est assurée par les pupes qui se forment à partir du mois d'août, quelle que soit la génération à laquelle elles appartiennent (deuxième ou troisième). Laissées à l'extérieur, elles donneront des adultes au début du mois d'avril de l'année suivante; placées au laboratoire, elles n'évoluent pas.

Par conséquent, une fraction des pupes de la première génération de *Ch. brassicæ* assure l'estivation de l'espèce; l'importance de cette fraction varie d'une année à l'autre (25 à 75 %); cette particularité du cycle biologique paraît caractéristique des insectes inféodés aux plantes appartenant à la famille des Crucifères : quel que soit leur « voltinisme », la plupart ont une forme de repos estival (*Ceuthorrynchus* sp., *Psylliodes chrysocephala* L., *Phyllotreta* sp., *Mamestra brassicæ* L., *Dasyneura brassicæ* Winn., etc.). Certains reprennent leur activité dès l'automne, d'autres au printemps suivant seulement.

L'estivation et l'hivernation des pupes de *Ch. brassicæ* s'effectuent au même stade de leur évolution : celle-ci s'arrête quelques jours après la formation du puparium, après la formation de la nymphe : la deuxième mue intrapupariale est effectuée (Possompès, 1953) [2]; l'extroversion de la tête et les phénomènes d'histolyse des tissus larvaires sont achevés. Malgré cette similitude, l'estivation et l'hivernation sont assurées par deux types de pupes qui ont des potentialités d'évolution différentes : les nymphes

estivantes reprennent leur développement au cours de l'été sans avoir subi l'action du froid qui est nécessaire dans le cas des pupes hivernantes.

Étude de la diapause hivernale de *Ch. brassicæ*. — Les pupes qui assurent l'hivernation de *Ch. brassicæ* présentent une diapause typique.

Déterminisme. — Cette diapause nymphale est déterminée par les conditions d'évolution des larves, essentiellement par la température. Si celle-ci a été supérieure à 15°, les pupes obtenues sont susceptibles de se développer rapidement, à condition qu'elles soient elles-mêmes exposées à des températures favorables, comprises entre 10 et 20°. Si les larves ont évolué sous des températures égales ou inférieures à 15°, les nymphes obtenues entrent obligatoirement en diapause. Il ne semble pas que d'autres facteurs aient une influence prépondérante sur le déterminisme de la diapause hivernale : espèce végétale hôte, état physiologique de la plante (âge et conditions de végétation), générations antérieures (issues ou non de pupes hivernantes), conditions auxquelles ont été soumises les pupes pendant leur formation seulement (température, hygrométrie), etc. Cette action prépondérante du facteur température sur l'induction de la diapause doit être en rapport avec le mode de vie souterrain de cet insecte phytophage dont la nourriture est souvent souillée par des pourritures diverses.

Élimination. — Les pupes en diapause n'évoluent pas si elles restent soumises à des températures constantes supérieures à 15°; elles meurent peu à peu, après plusieurs mois. A 15° par contre, il a été obtenu 40 % d'adultes qui sont sortis seulement après plus de cinq mois; à 10°, 80 % des pupes ont donné des mouches au cours des sixième et septième mois de nymphose. Ces délais correspondent au temps nécessaire à l'élimination de la diapause et à l'évolution nymphale (environ 50 jours à 10°).

L'élimination de la diapause, par exposition des pupes à des températures égales ou inférieures à 10°, s'effectue de façon très progressive, en fonction de la durée de traitement par le froid. Si celui-ci est appliqué pendant moins de 45 jours, après retour à une température voisine de 20°, les sorties des adultes sont très échelonnées et tardives (35 à 75 jours); elles n'intéressent qu'une partie seulement des pupes (40 à 50 %). Si le froid agit pendant plus de 45 jours, toutes les nymphes sont susceptibles d'évoluer quand on les place à 20°. L'échelonnement des sorties des adultes diminue alors progressivement : un nombre de plus en plus grand de mouches apparaît au bout du temps normal nécessaire à l'évolution des nymphes à 20° (10 à 20 jours). Après 85 jours d'exposition au froid, toutes les pupes évoluent rapidement quand on les place à 15 ou à 20°. Les températures les plus favorables à l'élimination de la diapause sont voisines de 3°.

Quand les pupes en diapause restent exposées dès leur formation, pendant plus d'un mois, à des températures égales ou supérieures à 15°, elles deviennent beaucoup plus réceptives à l'action du froid : la diapause est plus rapidement éliminée. Il semblerait donc qu'au cours d'une première phase, l'évolution de la diapause ne nécessite pas l'action de températures

basses qui sont strictement obligatoires au cours d'une deuxième phase. Celle-ci achevée, il peut se produire un arrêt de développement simple si la température reste inférieure à 5°. L'existence d'une telle succession de phases a été signalée chez d'autres Insectes (*Thersilochus longicornis* Thom., Hym.) (Jourdheuil, 1958) ([3]).

L'étude des pupes obtenues à l'extérieur, à différentes époques de l'automne, montre que la diapause des nymphes formées en décembre est plus facile à éliminer que celle des pupes du mois d'octobre : après soixante jours d'exposition à 3°, il se produit 95 % de sorties d'adultes en un mois, à 15°, dans le premier cas; il y en a seulement 20 % dans le deuxième.

Sous les conditions extérieures, la diapause nymphale est éliminée peu à peu à partir du moment où la température du sol devient inférieure à 10°; toutes les pupes sont susceptibles de reprendre leur développement dès le mois de janvier, quand le sol atteint 5°.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) Les larves de *Chortophila brassicæ* Bouché, la *Mouche du chou*, vivent aux dépens des parties souterraines des Crucifères : elles mangent les radicelles ou les parties externes des grosses racines ligneuses; elles vivent en mineuses dans les racines succulentes (navets, radis); quand leur développement est achevé, les larves s'éloignent de la plante hôte pour se nymphoser dans le sol.

(2) B. POSSOMPÈS, *Arch. Zool. Exp. et Gén.*, 89, 1953, p. 203-364.

(3) P. JOURDHEUIL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1602.

(*I. N. R. A., Laboratoire de Recherches de la Chaire de Zoologie de l'École Nationale d'Agriculture de Rennes.*)

BIOLOGIE. — *Sur la source de l'histogenèse régénératrice chez les Planaires.* Note (*) de Mlle **Rosine Chandebois**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La régénération chez les Planaires est assurée par la prolifération d'éléments fixes qui constituent la « charpente conjonctive » syncytiale. Les cellules libres, considérées comme des néoblastes, ne participent pas directement à la constitution du blastème.

On admet généralement que la source de l'histogenèse régénératrice chez les Planaires est représentée par des éléments mobiles du parenchyme. M. Prenant [1] décrit le parenchyme comme formé par une « charpente conjonctive », qui est en réalité un syncytium sans substance fondamentale, et des éléments mobiles dont il distingue trois types. Parmi ceux-ci, le « type 1 », défini par un cytoplasme très basophile, semble avoir été généralement assimilé aux cellules de régénération, cellules souches ou néoblastes.

J'ai repris l'étude du parenchyme de *Planaria subtentaculata* Drap. au repos et à divers stades de la régénération en utilisant une technique d'empreintes avec fixation par séchage rapide analogue à celle de Prenant. Cette technique donne des résultats plus conformes à l'aspect des tissus examinés frais que la technique des coupes histologiques en évitant la compression qui résulte de contractions musculaires. J'ai retrouvé les divers éléments décrits par Prenant : la « charpente conjonctive », syncytium très vacuolisé à noyaux plus ou moins réguliers sans nucléoles; les éléments du « type 1 » à noyaux clairs très peu chromophiles et dépourvus de nucléoles, à cytoplasme très basophile réduit à un mince liséré; les éléments du « type 3 » à cytoplasme plus abondant.

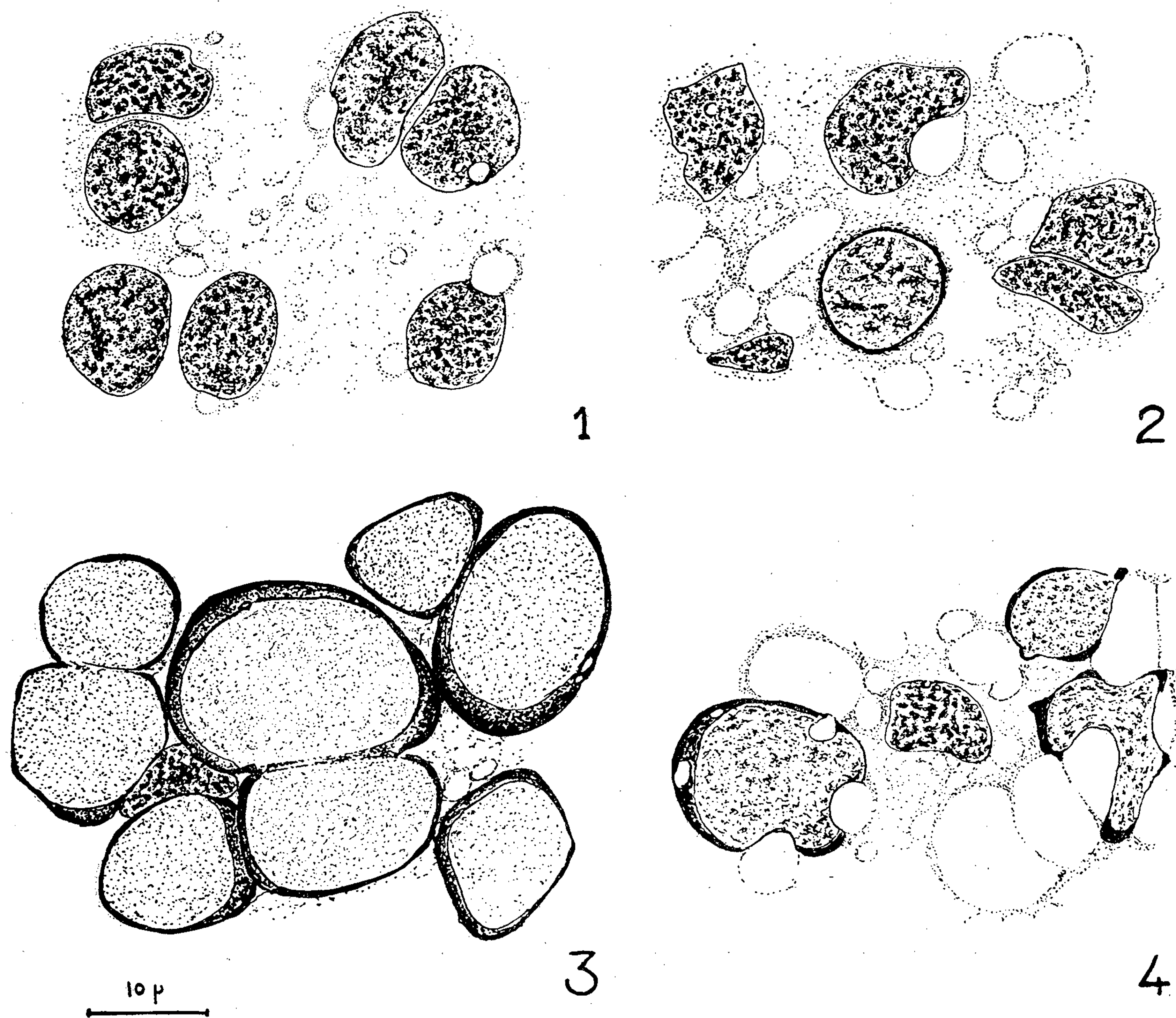
Dans les éléments du « type 1 », j'ai observé l'apparition de chromosomes et de figures mitotiques sans divisions cellulaires, la membrane cellulaire demeurant toujours intacte. Peut-être s'agit-il d'endomitoses qui expliqueraient la taille variable et parfois géante des cellules de ce type. Dans le syncytium, et dans les autres types de cellules libres, on observe, par contre, de vraies mitoses.

J'ai également constaté, confirmant les observations de Cohen [2], qu'après plusieurs mois de jeûne, le syncytium est fortement vacuolisé et les cellules de « type 1 » pratiquement disparues.

Dans les blastèmes de régénération, dès les premières heures de leur formation, et durant les premiers jours de leur évolution, *je n'ai jamais observé de cellules de « type 1 »*. Le parenchyme des blastèmes est alors constitué exclusivement par le syncytium sous un aspect peu vacuolisé (*fig.* 1). Les noyaux sont ovoïdes, de taille uniforme et montrent quelques mitoses. C'est seulement dans les régénérats plus âgés en voie de

différenciation qu'on voit réapparaître les cellules de « type 1 ». Certaines figures semblent bien suggérer que ces éléments s'individualisent au sein du syncytium et à ses dépens (*fig.* 2).

Si l'on étudie les régions anciennes voisines du blastème en formation, on observe, par contre, vers la 10[e] heure suivant la section, une accumu-



Différents aspects des éléments libres et fixes du parenchyme au cours de la régénération (empreintes colorées au May Grünwald-Giemsa).

Fig. 1. — Configuration du syncytium d'un jeune blastème, à noyaux réguliers et cytoplasme faiblement vacuolisé (deux jours après la section).

Fig. 2. — Reconstitution d'une cellule de « type 1 » aux dépens d'un noyau du syncytium (régénérat en voie de différenciation).

Fig. 3. — Divisions amitotiques dans les cellules de « type 1 » au voisinage de la section, 10 h après l'opération. Leur noyau est peu chromatique et homogène.

Fig. 4. — Cellules de « type 1 » au voisinage de la section, avec résorption de leur cytoplasme en regard des vacuoles du syncytium (24 h après la section).

lation de cellules de « type 1 », tassées les unes contre les autres, souvent attachées par deux ou par trois, laissant supposer une multiplication intense,

mais de nature amitotique, aucun chromosome n'étant visible (*fig.* 3). Cette accumulation est toujours nettement distincte du syncytium du blastème en formation et elle est postérieure aux premiers signes d'activité de celui-ci.

De plus, elle est passagère. Après 24 h, les cellules de « type 1 » accumulées prennent une forme irrégulière; leur contour est déprimé par des vacuoles du syncytium au contact desquelles leur cytoplasme semble disparaître (*fig.* 4). Aucune figure ne permet de supposer que les éléments de « type 1 » ainsi attaqués puissent se transformer en cellules du syncytium. Il est plus vraisemblable qu'ils soient résorbés par le syncytium en abandonnant dans celui-ci leur acide ribonucléique.

Ces observations semblent bien démontrer que la source de l'histogenèse régénératrice doit être attribuée non aux cellules libres, mais aux éléments du syncytium de la « charpente conjonctive ». Cette « charpente » serait le substratum des « champs morphogénétiques ». La récupération du pouvoir régénérateur après irradiation du parenchyme [Dubois (3)] pourrait correspondre non à une migration de cellules libres, mais à une recolonisation de proche en proche du syncytium par les noyaux intacts. Cette conception est en parfait accord avec l'existence, démontrée par Prenant dans l'embryologie des Triclades dulcicoles, d'un stade où le parenchyme est réduit à l'état de syncytium, engendrant ultérieurement des cellules libres.

Quant aux éléments de « type 1 », mes observations me conduisent à les envisager non comme des cellules embryonnaires, mais comme des cellules dépourvues de tout potentiel histogénétique et dérivant des éléments du syncytium. Leur disparition au cours du jeûne, l'absence de nucléole à tous les stades de la régénération aussi bien dans le syncytium que dans les cellules de « type 1 » pourraient suggérer un rôle de ces éléments dans la mise en réserve d'acides nucléiques utilisables au moment de la régénération.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) M. Prenant, *Recherches sur le parenchyme des Plathelminthes* (*Thèse*, Doin, Paris, 1922).

(2) F. Cohen, *C. R. Soc. Biol.*, 131, 1936, p. 1216.

(3) F. Dubois, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 83, 1949.

ÉCOLOGIE. — *Nature de la répartition des larves d'*Acanthoscelides obtectus *Say*. Note (*) de M. **Vincent Labeyrie**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Par son aptitude à évoluer sur les graines entreposées de *Phaseolus vulgaris* L., *Acanthoscelides obtectus* Say est un matériel utilisable pour l'étude de la dynamique des populations.

Un des postulats généralement admis est que les individus se répartissent équitablement dans un milieu homogène.

Nous avons vérifié ce point en examinant la répartition des larves issues d'œufs placés dans des tubes de 5 cm de long et 1 cm de diamètre, et contenant un nombre déterminé de graines.

La répartition des larves dans les différents grains peut être facilement observée par l'examen des trous de sortie des adultes, chacun de ces derniers émergeant par une perforation différente, ébauchée par la larve, dans la paroi de la loge nymphale, peu avant la dernière mue larvaire. La comparaison de la répartition observée et de la répartition au hasard (calculée en supposant des probabilités identiques pour que les larves aillent sur les différentes graines), montre que *les trous de sortie sont significativement concentrés sur certaines graines*. Pour tous les effectifs de graines et de trous, χ^2 est hautement significatif. L'examen a porté sur 887 lots de deux à quatre graines groupées en 28 combinaisons. Pour les effectifs étudiés, la répartition observée est d'autant plus concentrée que le nombre de grains est élevé, le nombre de larves restant constant.

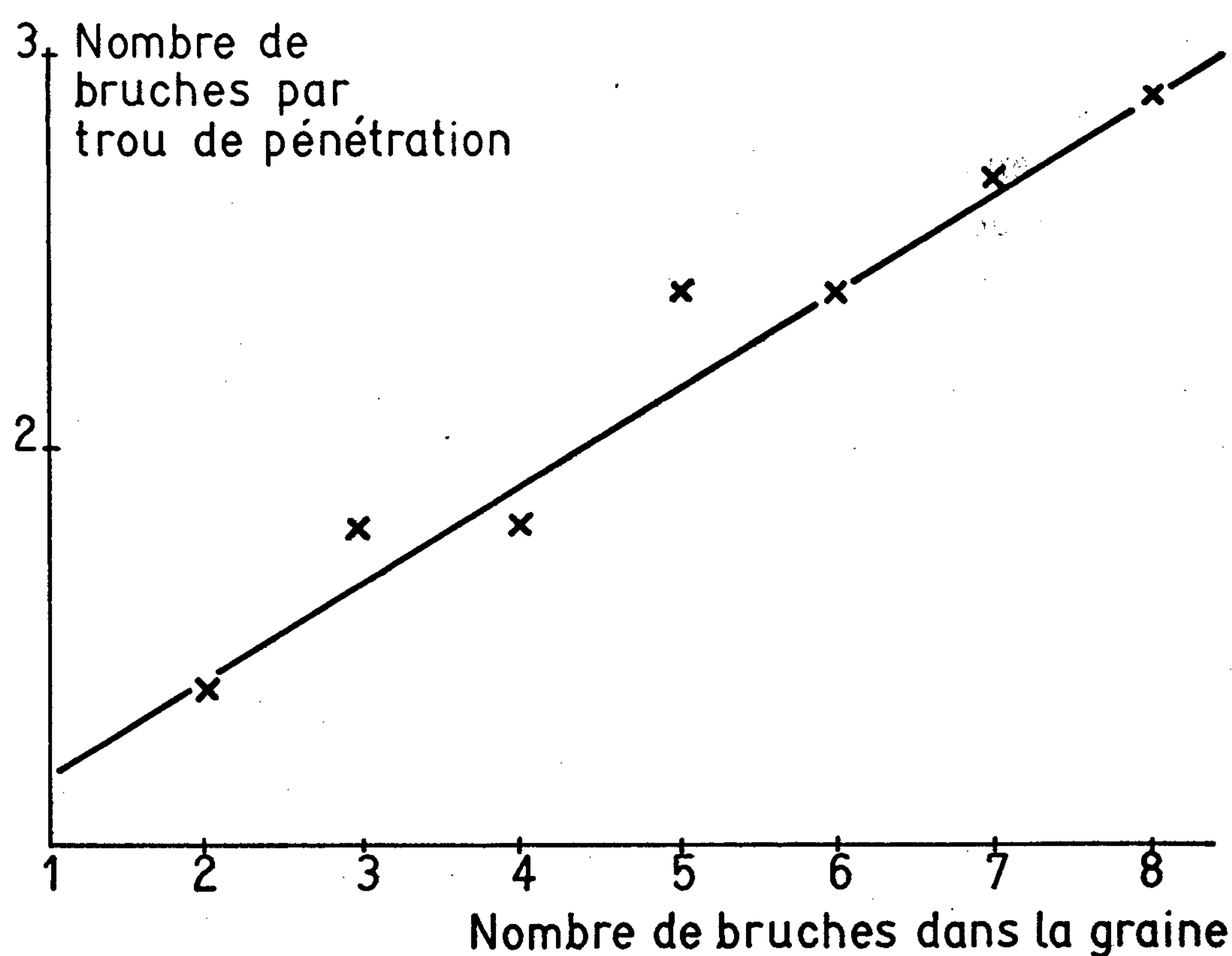
A titre d'exemple, nous indiquons ci-dessous l'évolution de la répartition de quatre larves en présence de deux, trois et quatre graines.

Nombre de graines.	Nombre de lots.	Type de répartition.	Nombre théorique (t).	Nombre observé (o).	$\frac{(o-t)^2}{t}$.
2	63	4.0	7,9	29	56,7
		3.1	31,5	14	9,7
		2.2	23,6	20	0,6
					$\chi^2 =$ 67,0
3	47	4.0.0	1,7	21	213,2
		3.1.0 / 2.2.0	24,4	21	0,5
		2.1.1	21	5	12,1
					$\chi^2 =$ 225,8
4	19	4.0.0.0	0,3	10	313,6
		3.1.0.0 / 2.2.0.0	6,2	6	# 0
		2.1.1.0 / 1.1.1.1	12,5	3	7,2
					$\chi^2 =$ 320,8

Avant d'admettre qu'une telle concentration est due à une anisotropie du milieu, provoquée par la position relative ou par des différences dans l'attractivité des graines composant un lot, nous avons examiné la répartition des trous de pénétration des larves dans les graines.

Ces orifices peuvent être observés, malgré leur très faible taille, en colorant à la fuchsine acide l'amidon rejeté lors de la perforation (Schwester, 1956) (1).

A l'inverse des trous de sortie, *les trous de pénétration sont absolument répartis au hasard.* Il n'y a donc pas eu anisotropie du milieu provoquant la pénétration dans certaines graines seulement. La contradiction entre



ces résultats, rendue d'autant plus troublante que les larves ne quittent jamais les graines dans lesquelles elles ont pénétré peu après la naissance, disparaît si l'on compare le nombre de trous de pénétration des larves nouveau-nées avec le nombre de trous de sortie des adultes. On constate que *le nombre de trous de pénétration est plus faible que le nombre de trous de sortie.*

Le nombre de trous de pénétration n'est pas proportionnel au nombre de larves contenues dans la graine. Nous indiquons ci-dessous l'évolution du nombre des larves par trou de pénétration en fonction du nombre total de larves contenues dans la graine.

L'utilisation par plusieurs larves du trou de pénétration perforé par l'une d'elles, n'est pas dû à la position privilégiée de ce trou, puisque la répartition des trous de pénétration ne révèle aucune déviation par rapport à une répartition au hasard.

Sans analyser les stimulus intervenant dans l'utilisation d'un seul trou par plusieurs larves, signalons que les graines dont l'épiderme a été blessé ou qui présentent un trou de sortie, ne sont pas choisies sélectivement.

La concentration des larves dans certaines graines, due à l'utilisation par plusieurs insectes du même trou de pénétration, montre que la répartition de la population n'est pas homogène à l'intérieur du milieu. Toute étude de la dynamique des populations d'*Acanthoscelides obtectus* Say doit donc tenir compte de ce facteur. La densité globale d'insectes par rapport au volume de l'enceinte ou par rapport au nombre total de grains n'est pas une donnée précise, car elle néglige la densité réelle à l'intérieur des graines dans lesquelles s'effectue le développement. Or, cette densité réelle est fonction du nombre de larves ayant utilisé un même trou de pénétration.

Cet exemple montre que l'étude dynamique d'une population ne doit négliger aucun des aspects du comportement.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) D. SCHWESTER, *Phytiatrie-Phytopharmacie*, 1, 1956, p. 53-54.

(*I. N. R. A., Laboratoire d'Éthologie, Bures-sur-Yvette.*)

GÉNÉTIQUE. — *Aptitudes sexuelles de Carabes hybrides (Coléopt. Carab.).* Note (*) de M. Clément Puisségur, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La méthode expérimentale appliquée à l'étude du comportement sexuel des hybrides entre six espèces de Carabes (sous-genres *Chrysocarabus* et *Chrysotribax*) montre une stérilité générale des ♂ F 1, une fertilité partielle des ♀ F 1 dans certains croisements avec, dans quelques cas, réapparition plus ou moins précoce de la fertilité chez des ♂ hybrides.

Sept années d'expériences d'hybridations sur des Carabes des sous-genres *Chrysocarabus* et *Chrysotribax* m'ont non seulement permis d'obtenir un nombre important d'hybrides F 1, pour la plupart originaux (1), mais encore et surtout de mettre à l'épreuve leurs aptitudes sexuelles. Ces recherches sont actuellement assez étendues et avancées pour qu'il soit possible de faire le point de cette dernière question.

1. Croisements interspécifiques. — A. *Chrysocarabus splendens* Oliv. × *Chrysocarabus auronitens festivus* Dej. — Un couple croisé dans le sens ♀ *splendens* × ♂ *festivus* a engendré deux hybrides F 1 (1 ♀, 1 ♂). Le ♂ F 1 s'est accouplé sans succès la première année avec la ♀ correspondante. La stérilité de cette union n'est imputable qu'au ♂ puisque la ♀ s'est montrée ensuite féconde avec un ♂ *splendens*, engendrant une ♀ F 2 P.

La stérilité du ♂ F 1 s'est maintenue ensuite au cours d'un rétrocroisement avec une ♀ *splendens*, bien qu'il y ait eu plusieurs accouplements entre ces deux insectes.

Comme elle a été confirmée par celle de deux ♂ hybrides semblables capturés en Montagne Noire, engagés sans succès dans des rétrocroisements avec les deux espèces parentes, il est probable qu'elle doit avoir un caractère général.

B. *Chrysocarabus splendens* Oliv. × *Chrysocarabus punctato-auratus pseudofestivus* Barthe. — Un couple croisé dans le sens ♀ *splendens* × ♂ *pseudofestivus* a produit 12 adultes F 1 (5 ♀, 7 ♂) dont 8 (5 ♀, 3 ♂) ont été retenus pour expériences ultérieures. Trois couples F 1 ainsi constitués n'ont donné aucune descendance, malgré plusieurs accouplements. Le rétrocroisement d'une ♀ F 1 avec un ♂ *pseudofestivus* n'a pas abouti non plus.

Par contre, le rétrocroisement d'une ♀ F 1 avec un ♂ *splendens* s'est traduit par une descendance de trois adultes F 2 P, 2 ♀ et 1 ♂. Ce dernier n'a pu, vu les circonstances, être accouplé qu'avec une autre sous-espèce de *punctato-auratus* : *barthei*; accouplement sans résultat.

Une expérience complémentaire réalisée avec un ♂ hybride naturel capturé dans l'aire commune des deux formes parentes, a montré que la fertilité apparaissait chez certains ♂ hybrides à partir d'une certaine

génération difficile à préciser, mais qui, compte tenu du phénotype de l'insecte en question — aspect de *splendens* à pattes rouges — me semble être plutôt une génération postérieure à la F 2 P que la F 2 P elle-même.

C. *Chrysocarabus splendens* Oliv. × *Chrysocarabus lineatus* Dej. — Un couple, croisé dans le sens ♀ *splendens* × ♂ *lineatus* a donné cinq adultes F 1 (3 ♀, 2 ♂) tous utilisés par la suite, d'abord entre eux, ce qui s'est traduit par autant d'échecs que d'essais, ensuite en rétrocroisement avec les espèces parentes, ce qui a abouti à des résultats positifs, mais seulement lorsque les rétrocroisements ont été faits avec des hybrides F 1 de sexe ♀.

C'est ainsi qu'ont été obtenus avec ♂ *lineatus* 7 ♀ et 5 ♂ F 2 P. Deux de ces ♂ sont morts prématurément. Les trois restants se sont montrés stériles avec ♀ *lineatus*.

D'autre part, une ♀ F 1 accouplée avec un ♂ *splendens* a engendré six adultes F 2 P, 2 ♀ et 4 ♂. La confrontation de ces 6 adultes F 2 P entre eux a montré qu'un ♂ sur les quatre était fertile. Son couple a, en effet fourni, cinq adultes F 3, 2 ♀, 3 ♂.

D. *Chrysotribax rutilans* Dej. × *Chrysotribax hispanus* Fabr. — Ce croisement réalisé à cinq reprises et dans les deux sens, a été suivi de nombreuses expériences complémentaires, soit de croisement entre eux des hybrides F 1 (7 fois), soit de rétrocroisement avec *rutilans* (6 fois) et *hispanus* (1 fois). Les résultats se sont montrés remarquablement constants et indifférents ou sens du croisement : les hybrides F 1 des deux sexes sont demeurés stériles aussi bien entre eux que rétrocroisés avec les espèces parentes. L'instinct sexuel est d'ailleurs très faible chez les ♂ F 1 : je n'en ai vu qu'un seul entreprendre et réussir un accouplement.

2. Croisements intersubgénériques. — A. *Chrysotribax hispanus* Fabr. × *Chrysocarabus splendens* Oliv. — Deux couples croisés dans le sens ♀ *hispanus* × ♂ *splendens* ont donné quatre descendants F 1 (2 ♀, 2 ♂). L'un des ♂ F 1 s'est montré stérile en toutes circonstances (croisement des F 1 entre eux et rétrocroisements). La mort prématurée de l'autre n'a pas permis de s'assurer de sa stérilité très probable. L'une des deux ♀, rétrocroisée avec ♂ *splendens* est restée inféconde. Au contraire l'autre, qui a vécu 4 ans et 7 mois — longévité extraordinaire — s'est rétrocroisée avec succès tour à tour avec ♂ *splendens* (1 ♀ F 2 P morte précocement) et avec *hispanus* (1 ♀ F 2 P). Ce dernier produit F 2 P a été par la suite uni à un ♂ d'une troisième espèce, *rutilans*, en vue d'un croisement composite, et a pondu cinq œufs dont l'un a éclos, donnant une larve qui n'a vécu que peu de temps.

B. *Chrysotribax hispanus* Fabr. × *Chrysocarabus lineatus* Dej. — Un couple croisé dans le sens ♀ *lineatus* × ♂ *hispanus* a engendré huit adultes F 1 (5 ♀, 3 ♂) parmi lesquels 4 ♀ et 3 ♂ ont été combinés, soit entre eux (cinq expériences négatives), soit en rétrocroisement avec les espèces parentes. Les rétrocroisements avec ♂ *hispanus* sont tous demeurés infructueux. Par contre, l'une des ♀ F1, rétrocroisée avec ♂ *lineatus* a

donné naissance à une larve qui a effectué deux mues mais est morte sans s'être nymphosée.

C. *Chrysotribax hispanus* Fabr. × *Chrysocarabus auronitens festivus* Dej. — Deux couples croisés dans le sens ♀ *hispanus* × ♂ *festivus* ont produit cinq adultes (3 ♀, 2 ♂); les trois expérimentés (1 ♀, 2 ♂) se sont montrés stériles aussi bien entre eux qu'en rétrocroisements.

Il ressort donc de ces faits — auxquels d'autres expériences encore en cours effectuées sur d'autres hybrides apportent jusqu'à présent pleine confirmation — que l'aptitude sexuelle des hybrides F 1 diffère suivant le sexe et la nature du croisement. Les ♂ étudiés se sont toujours montrés stériles même lorsqu'ils sont la résultante de deux espèces considérées comme voisines, *splendens* et *lineatus* par exemple; les ♀, au contraire, peuvent être fertiles dans certains cas. Ces phénomènes sont à rapprocher de la gonomothélydie (Ghigi, 1923).

Le comportement sexuel des ♀ F 1 varie suivant les espèces combinées. C'est ainsi que la vocation au rétrocroisement est naturellement plus développée chez les hybrides interspécifiques que chez les hybrides intersubgénériques où elle arrive même à s'éteindre, plus développée aussi entre *Chrysocarabus* qu'entre *Chrysotribax*. Dans le cas où l'accord entre espèces est assez poussé, le rétablissement de la fertilité chez certains ♂ hybrides peut advenir dès la seconde génération.

Toutes ces modalités de comportement sexuel viendront au premier plan lorsqu'il s'agira d'analyser les populations de ces espèces dans les régions où elles cohabitent, d'établir leurs affinités et leur phylogénie.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) C. Puisségur, *Vie et Milieu*, 8, n° 2, 1957, p. 173-199; *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, nos 2-3, 1959, p. 119-120; *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1280.

(*Laboratoire de Zoologie et Biologie animale, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

GÉNÉTIQUE BIOCHIMIQUE — *Biosynthèse induite d'une protéine génétiquement modifiée, ne présentant pas d'affinité pour l'inducteur.* Note de MM. **David Perrin**, **François Jacob** et **Jacques Monod**, présentée par M. Jacques Tréfouel.

Différents mécanismes ont été envisagés pour décrire l'action de l'inducteur dans la biosynthèse des enzymes inductibles. La plupart de ces mécanismes impliquent comme hypothèse initiale ou comme conséquence, une corrélation nécessaire entre la structure stérique de l'inducteur et celle du récepteur actif de l'enzyme. Les expériences effectuées pour vérifier ces hypothèses ou choisir entre elles, ont établi que les fonctions de substrat et d'inducteur spécifique d'une même enzyme sont distinctes et que certains corps peuvent présenter l'une de ces propriétés sans posséder l'autre. Cependant, jusqu'à présent, les inducteurs et les substrats d'une même enzyme ont invariablement été trouvés dans une famille de composés possédant en commun certains éléments stériques d'architecture moléculaire. Cette corrélation constamment observée paraissait refléter une propriété inhérente au mécanisme même de l'induction. Nous rapportons ici des observations qui permettent, croyons-nous, d'écarter définitivement cette hypothèse.

On sait que la β-galactosidase (G_z), enzyme qui hydrolyse les β-galactosides, est induite chez *E. coli* par divers galactosides, substrats ou non de l'enzyme. Nous avons décrit récemment des résultats montrant qu'un gène (z) gouverne la structure de cette protéine. Un certain allèle (z_1^-) du gène z produit une protéine (C_{z1}) semblable à la galactosidase par ses propriétés immunologiques, mais totalement dépourvue d'activité enzymatique [1]. Or, chez les bactéries porteuses de l'allèle z_1^-, la synthèse de la protéine C_z est induite par les mêmes inducteurs que la β-galactosidase chez les bactéries normales. Pour préciser ce résultat, en plaçant les deux systèmes dans des conditions rigoureusement identiques, nous avons suivi la synthèse *simultanée de* G_z et de C_{z1}, chez des bactéries diploïdes de structure z^+/z_1^-. En outre, pour éliminer l'effet de préinduction [2] qui, comme on sait, conduit à des populations hétérogènes en ce qui concerne le contenu des cellules en protéines induites, nous avons adjoint à l'inducteur (isopropyl-β-D-thiogalactoside) (IPTG) du (D-galactosido)-β-D-thiogalactoside 5.10^{-3} M, non inducteur, afin d'inhiber la galactoside-perméase, responsable de ces effets [3]. Les résultats sont consignés dans le tableau I donnant les quantités de C_{z1} et G_z induites après deux doublements dans trois populations traitées par des concentrations différentes d'inducteur. On sait [3] que le taux différentiel de synthèse de G_z varie très rapidement avec la concentration de l'inducteur. Le fait que le rapport C_z/G_z soit le même à la concentration saturante 10^{-3} M qu'aux concentrations non

saturantes d'IPTG signifie que les systèmes de synthèse des deux protéines sont quantitativement identiques dans leur sensibilité à l'inducteur.

TABLEAU I.

Concentration d'inducteur IPTG.	5.10^{-5} M.	10^{-4} M.	10^{-3} M.
Induction maximale (%).....	21,5	47	100
G_z (*)......................	1920	5280	11200
C_{z1} (*)......................	670	1900	3900
C_z/G_z......................	0,35	0,36	0,35

(*) Quantités exprimées en unités d'enzyme par milligramme de poids sec.

L'excès de G_z est dû au fait que le gène z^+ porté par le facteur F est environ trois fois plus abondant que le gène z_1^- porté par le chromosome ([6]).

Ces résultats illustrent, sous une forme nouvelle, le fait que l'induction n'est pas liée à l'activité du système induit (induction gratuite). Ils ne permettent pas cependant de conclure que la structure spécifique de la protéine induite est sans rapport avec celle de l'inducteur. Le fait que la protéine C_{z1} soit inactive comme enzyme ne signifie pas qu'elle soit dépourvue d'affinité spécifique pour les galactosides. Nous avons donc entrepris de déterminer directement cette affinité, en utilisant la méthode de dialyse à l'équilibre. M. Cohn, par cette méthode, avait déjà déterminé la constante de dissociation du système β-galactosidase-phényléthyl-β-D-thiogalactoside (TPEG) ([4]). Nous avons employé ce même corps, marqué au tritium, et la technique de dialyse de Dubert ([5]). Les résultats consignés dans le tableau II sont donnés sous forme de rapport substrat libre/subs-

TABLEAU II.

Valeurs de SL/ST *après dialyse.*

	G_z						
Concentration de TPEG.	1,2.	0,6.	0,3.	0,06.	C_{z1} : 1,2.	C_{z4} : 1,1.	PNS : 12 mg.
10^{-5} M.....	0,20	0,48	0,65	–	0,94	0,90	0,92
5.10^{-5} M.....	–	–	0,49	0,78	1,01	0,90	0,99

Quantités de G_z, C_{z1} et C_{z4} en millions d'unités d'enzyme ou d'équivalents antigéniques.

G_z, C_{z1} et C_{z4} sont partiellement purifiés et contiennent respectivement 5, 11 et 21 mg de protéines par million d'unités.

trat total, une fois l'équilibre atteint, à plusieurs concentrations de G_z, de C_z et de TPEG (nous avons éprouvé deux protéines C_z produites par deux allèles différents du gène *z*). Pour permettre la comparaison, les concentrations sont exprimées en unités de β-galactosidase, calculées pour les protéines C_z d'après les équivalents antigéniques. Les rapports trouvés avec G_z correspondent sensiblement aux rapports calculés en admettant pour la constante de dissociation une valeur de 2.10^{-6} M (égale à la constante K_1 trouvée par la méthode cinétique classique de compétition). Avec un mélange de protéines d'*E. coli* (PNS), ne contenant ni G_z ni C_z (obtenu à partir de bactéries non induites) on observe un léger déplacement que nous qualifierons de non spécifique. Par référence à ce témoin, on n'observe

avec C_{z1} et C_{z4} aucun déplacement significatif; compte tenu de la sensibilité, nécessairement limitée de la technique, on peut admettre que si C_{z1} et C_{z4} présentent pour le TPEG une affinité résiduelle, celle-ci doit être inférieure à 5 % de l'affinité de la protéine normale. L'activité enzymatique étant d'autre part nulle, il paraît raisonnable de résumer ces observations en disant que les protéines C_{z1} et C_{z4} ne possèdent pas de centre actif ni de récepteur spécifique complémentaire de la structure des galactosides. Il n'existe donc, dans ce cas, aucune corrélation spécifique entre la structure moléculaire de l'inducteur et celle de la protéine induite (7).

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) D. Perrin, A. Bussard et J. Monod, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 778.

(2) A. Novick et M. Weiner, *Proc. nat. Acad, Sc.* (*Wash.*), 43, 1957, p. 553.

(3) L. Herzenberg, *Biochim. Biophys. Acta*, 31, 1959, p. 525.

(4) M. Cohn, *Bact. Rev*, 21, 1957, p. 140.

(5) J.-M. Dubert, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1959.

(6) F. Jacob, D. Perrin, C. Sanchez et J. Monod, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1727.

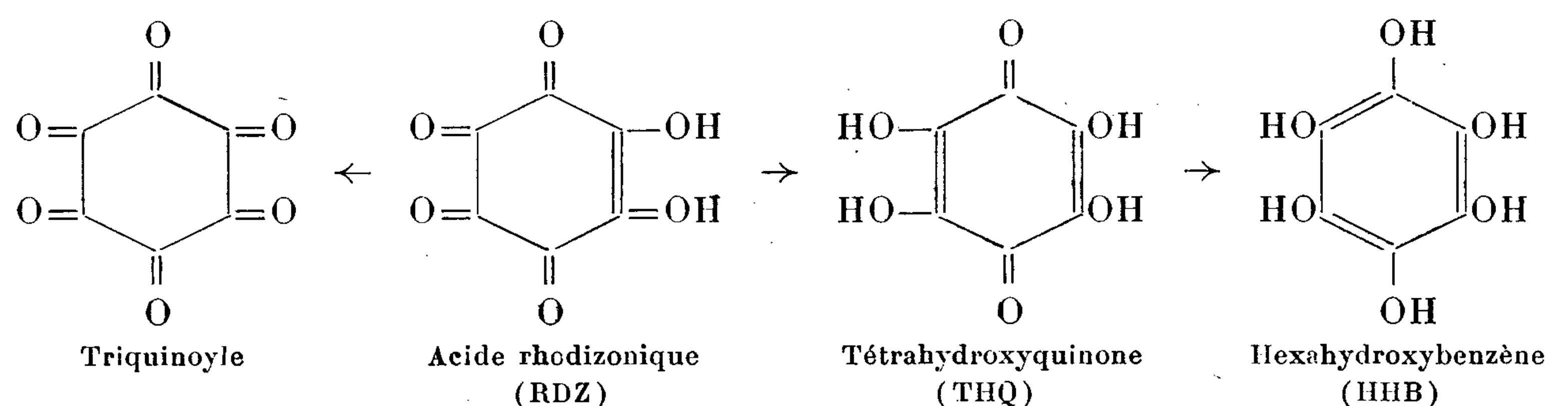
(7) Ce travail a, entre autres, bénéficié de l'aide de la « National Science Foundation » et du « Jane Coffin Childs Memorial Fund ».

(*Service de Biochimie cellulaire, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur quelques propriétés biochimiques de l'acide rhodizonique.* Note (*) de M. **Jean-Louis Seris**, transmise par M. Raoul Combes.

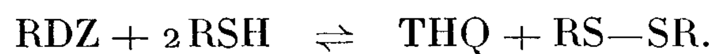
L'acide rhodizonique manifeste un pouvoir d'oxydation très élevé vis-à-vis des composés thiols (acide thiomalique et cystéine). Avec la cystéine il y a formation d'un composé d'addition faisant intervenir le groupement SH. Ce deuxième type de réaction a lieu en milieu acide.

L'oxydation ménagée du méso-inositol conduit à l'acide rhodizonique (RDZ) ([1]) d'où dérive un certain nombre de composés polycarbonylés à structure cyclique susceptibles de présenter un intérêt biologique :



J'envisagerai ici les interactions entre le RDZ et les composés thiols, suivies par les méthodes polarographiques ([2]), ampérométriques ([3]) et de Warburg.

Acide rhodizonique et acide thiomalique. — En fonction du pH l'oxydation de l'acide thiomalique par le RDZ en présence d'air est maximale à pH 4 (*fig.* 1). La réaction d'oxydo-réduction s'écrit



$$\mathrm{RDZ} + 2\,\mathrm{RSH} \rightleftharpoons \mathrm{THQ} + \mathrm{RS{-}SR}.$$

La formation de la THQ et de la forme oxydée de l'acide thiomalique a été vérifiée polarographiquement. Au pH optimal à l'air, on constate l'oxydation de six groupements SH par molécule de RDZ alors que l'équation stœchiométrique laissait prévoir 2 SH pour 1 RDZ.

On ne peut expliquer un tel résultat que si l'on admet une régénération du RDZ, due soit à une dismutation de la THQ :



$$(1) \qquad 2\,\mathrm{THQ} \rightleftharpoons \mathrm{RDZ} + \mathrm{HHB},$$

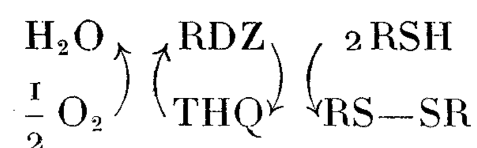
soit à une auto-oxydation à l'air de la THQ suivant le schéma :



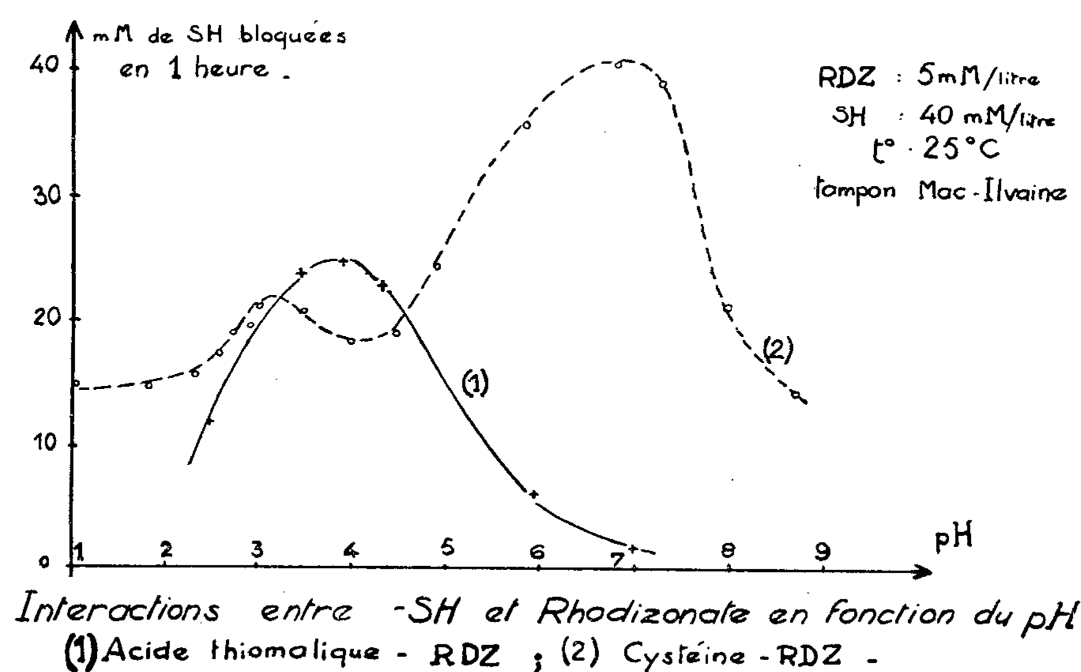
$$(2) \qquad \mathrm{THQ} + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons \mathrm{RDZ} + H_2O.$$

La comparaison entre les résultats obtenus à l'air et en atmosphère inerte montre qu'on peut admettre l'existence des deux mécanismes. En l'absence d'air on assiste à une chute notable du nombre de mMoles de SH oxydées : ceci confirme l'importance du mécanisme (2). Par ailleurs,

en atmosphère inerte, à l'équilibre, on trouve 15 mM oxydées contre 10 que laissait prévoir l'équation d'oxydoréduction; on doit donc admettre l'existence d'une légère dismutation de la tétrahydroxyquinone suivant ([4]). Avec l'appareil de Warburg en présence d'air, pour une concentration fixée en RDZ, la consommation d'oxygène est directement proportionnelle à la teneur en acide thiomalique. Le système RDZ-THQ et acide thiomalique (RSH et RS-SR) rappelle par ses propriétés celles de l'extrémité d'une chaîne respiratoire.



Acide rhodizonique et cystéine. — La courbe représentant la quantité de cystéine ayant réagi au bout de 1 h en fonction du pH, présente deux



Interactions entre -SH et Rhodizonate en fonction du pH
(1) Acide thiomalique - RDZ ; (2) Cystéine - RDZ -

optimums : l'un voisin de pH 3 et l'autre à pH 7. Ce résultat ne peut s'expliquer que si l'on admet la présence de deux types de réaction entièrement différents. Si l'on compare les quantités de SH bloqués en atmosphère inerte et à l'air pour différentes valeurs du pH on obtient les résultats consignés dans le tableau ci-après :

RDZ 5 mM. — Cystéine 40 mM.	Pourcentage de SH bloqués en 1 h	
	à l'air.	en atmosphère inerte.
pH 7,1	100%	59%
pH 3,0	66	39
pH 1,0	36	36

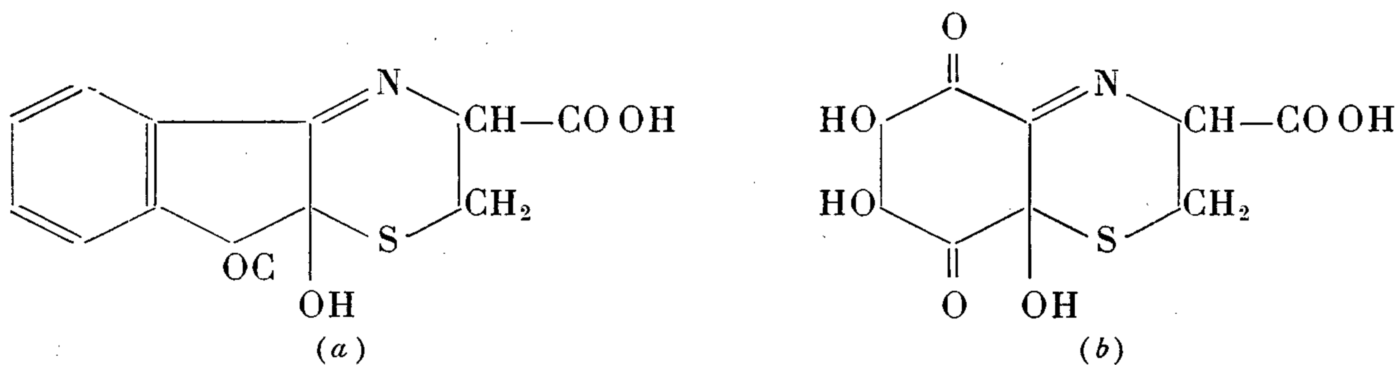
L'oxydation de la cystéine à pH 7 relève d'un mécanisme identique à celui mis en jeu pour l'oxydation de l'acide thiomalique; l'intensité de la réaction s'explique aisément par la très forte dismutation de la THQ au-dessus de pH 6, propriété signalée par Souchay et Tatibouet ([3]).

La réaction en milieu acide conduit à la formation d'un composé coloré en vert. Le tableau montre que cette réaction ne fait pas intervenir l'oxy-

gène : à pH 1 la consommation en SH est identique à l'air et en atmosphère inerte. La cystéine peut entrer en réaction avec les groupes carbonyles soit par sa fonction NH_2, soit par sa fonction SH.

— Si l'on admet l'intervention de la fonction amine, on a la réaction de Strecker ([4]). Cette réaction qui a lieu également entre les acides α-aminés et l'alloxane ([5]) a été signalée pour le RDZ et la THQ ([6]). En opérant dans des conditions identiques mais en remplaçant la cystéine par l'alanine, aucune coloration n'apparaît; on peut donc conclure à l'intervention directe du groupement SH dans la formation du composé coloré en vert.

— Les réactions d'addition entre SH et groupements α,α-carbonyles sont connues. Kuhn et Hammer ([7]) ont isolé les composés d'addition de la cystéine et de la ninhydrine (*a*) ainsi que celui de la cystéine et de l'alloxane. Avec le RDZ j'ai émis l'hypothèse de la formation du composé (*b*). Cependant, une telle structure ne permet pas d'expliquer la consommation anormalement élevée en cystéine (environ 3 moles pour une de RDZ à pH 1). Les travaux en vue de l'isolement de ce corps sont en cours.



Ces résultats, encore purement biochimiques, font ressortir la très grande réactivité du RDZ vis-à-vis des composés thiols. J'ai commencé l'étude de l'action physiologique du RDZ : j'ai fait agir ce composé sur la levure vivante, en milieu aérobie, en présence de glucose et de phosphates. Ces essais font ressortir une intensification des échanges gazeux dont je ne puis encore préciser le mécanisme.

(*) Séance du 27 juin 1960.

([1]) P. W. PREISLER et L. BERGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1947, p. 67.
([2]) P. SOUCHAY et F. TATIBOUET, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. C 108.
([3]) I. M. KOLTHOFF et W. STRICKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1952.
([4]) A. STRECKER, *Liebigs Ann.*, 123, 1862, p. 363.
([5]) P. BINET, *Thèse doct. Pharmacie*, Paris, 1955.
([6]) G. QUADBECK, *Hoppe Seyler's Z.*, 285, 1950, p. 83.
([7]) R. KUHN et I. HAMMER, *Ber.*, 84, 1951, p. 91.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHARMACOLOGIE. — *Étude pharmacodynamique de l'aubier du* Tilia sylvestris *Desf. Action vasomotrice.* Note (*) de MM. **Raymond Cahen** et **Claude Hirsch**, présentée par M. René Souèges.

Le nébulisat d'aubier de Tilleul exerce chez le Chien un effet vasodilatateur. L'injection répétée par voie locale ne donne pas lieu à tachyphylaxie à moins d'utiliser des doses élevées.

Une étude antérieure [1] avait montré que le nébulisat d'aubier de *Tilia sylvestris* Desf. provoque une chute de pression carotidienne du Chien normotensif. Pensant qu'il pouvait s'agir là, partiellement, d'une action vasodilatatrice, nous avons, pour vérifier cette hypothèse, recouru à la technique de Binet et Burstein [2].

1. *Méthode.* — L'enregistrement simultané des variations de pression dans la patte et la circulation générale a été réalisé sur neuf chiens héparinés, des deux sexes d'un poids variant entre 5 et 22 kg, sans procéder à l'énervation de la patte perfusée. Le nébulisat a été administré par voie intra-artérielle dans la partie aspirante du caoutchouc de la pompe de Jouvelet. Dans sept cas, le volume injecté n'a pas été supérieur à 0,2 ml selon les indications de Binet et Burstein [2]. Dans deux cas, il a été toutefois nécessaire, afin de pouvoir augmenter la dose de nébulisat, d'utiliser un volume supérieur injecté lentement [3]. On a toujours comparé l'effet à celui d'un même volume d'eau bidistillée.

2. *Effet vaso-dilatateur après administration unique.* — Quelle que soit la dose injectée dans le circuit de perfusion de la patte à innervation intacte, variant entre 10 et 300 mg, le nébulisat d'aubier de Tilleul provoque une diminution de la pression de perfusion de la patte sans entraîner une chute de pression carotidienne. La dose de 10 mg produit une chute de pression de la patte irriguée variant entre 15 et 30 mm de mercure, la dose de 20 mg produit un effet variant entre 20 et 40 mm de mercure. La dose de 100 mg produit une chute de 100 mm de mercure. Des résultats comparables ont été obtenus avec la papavérine, l'acétylcholine, la trinitrine et l'histamine confirmant les résultats de Binet et Burstein [3].

3. *Effet d'une administration répétée.* — Ayant précédemment observé [1] un phénomène de tachyphylaxie survenant au cours de la répétition d'injections intraveineuses de nébulisat d'aubier, nous avons cherché à réaliser sur cinq chiens une tachyphylaxie *locale* en procédant à des injections successives dans le circuit de perfusion de la patte.

Sur trois chiens, on s'est borné à utiliser des doses extrêmement faibles (10 et 20 mg par animal) répétées jusqu'à 20 fois de 4 à 10 mn d'inter-

valle. Dans tous les cas, on a observé une réaction vaso-dilatatrice dans la patte sans que cette réaction soit jamais sensiblement modifiée en intensité (*fig.* 1). Les résultats sont comparables à ceux qui ont été décrits récemment par la même méthode avec un vaso-constricteur, l'éphédrine [4], un vaso-dilatateur à faible dose, la morpholine-éthyl-morphine [5], mais opposés à ceux qui ont été obtenus sur le Cobaye avec les nicotinates [6] par une autre méthode.

Sur deux autres chiens toutefois, lorsqu'on a administré des doses très élevées (100 mg), la réaction vaso-motrice diminue d'intensité après répé-

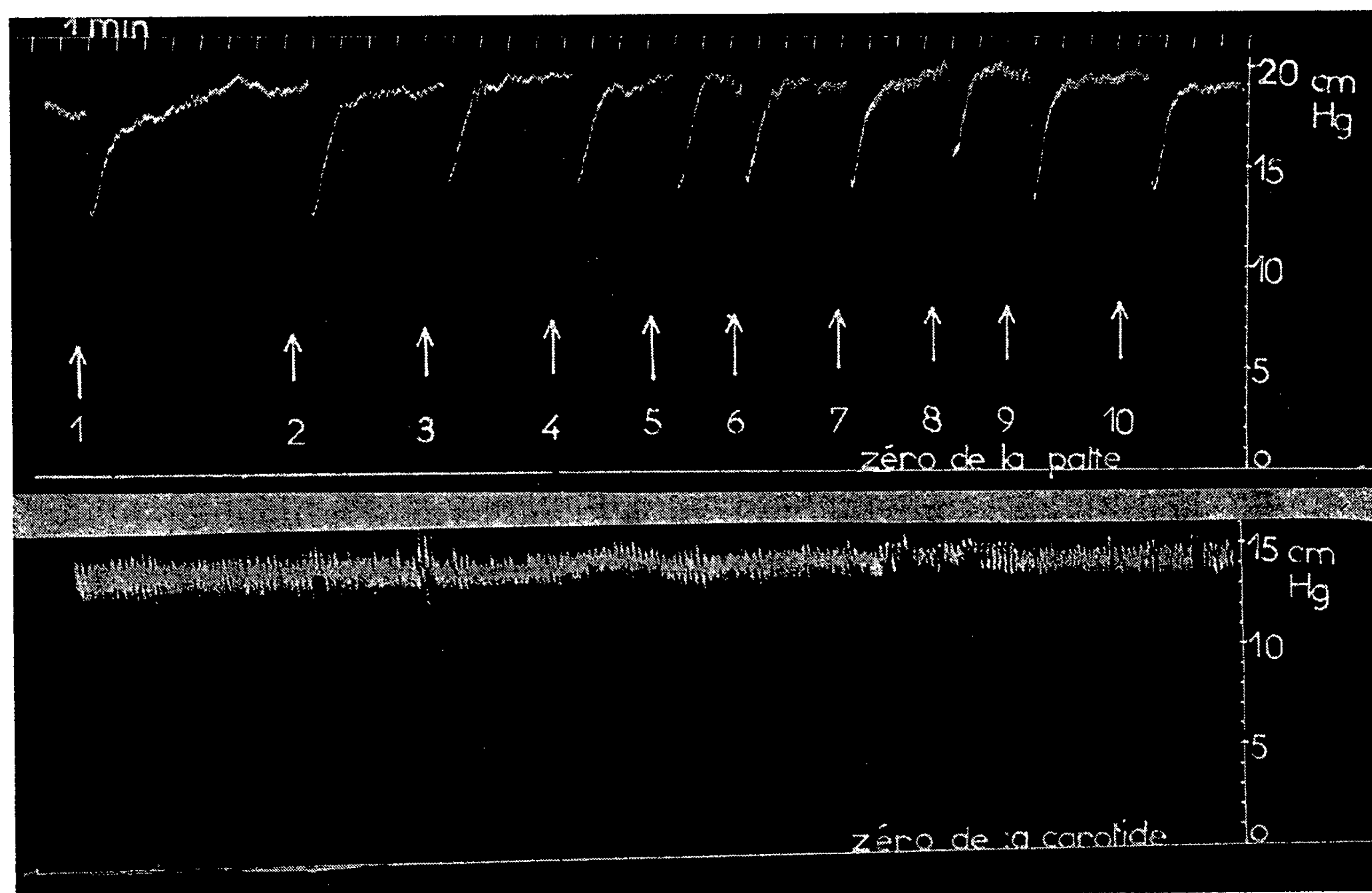


Fig. 1. — Injections successives
dans le circuit de perfusion de la patte de 10 mg de nébulisat d'aubier de Tilleul.
Chien ♀ n° 7, 15,6 kg.

De haut en bas : Temps en minutes, pression de la patte irriguée, pression carotidienne.
Réponse vasomotrice de la patte inchangée après dix injections.

tition de l'injection. Il est même possible d'injecter une dose de 300 mg sans obtenir l'effet vaso-dilatateur initial et déjà à la 5e injection on observe une réaction vaso-constrictice qui précède la réaction vasomotrice (*fig.* 2). L'administration du même volume (3 ml) d'eau bidistillée produit une très faible vaso-dilatation qui reste toujours de même intensité.

Conclusions. — 1° Le nébulisat d'aubier de Tilleul étudié sur la patte perfusée du Chien suivant la méthode de Binet et Burstein, injecté dans le circuit de perfusion de la patte à la dose de 10 à 300 mg provoque une diminution de la pression de perfusion dans la patte sans répercussion sur la pression générale. — 2° L'administration répétée de nébulisat d'aubier

de Tilleul dans le circuit de perfusion de la patte de Chien, à faible dose (10 à 20 mg) ne donne pas lieu à un phénomène de tachyphylaxie. Celle-ci s'observe toutefois lorsque la dose est plus élevée (100 mg).

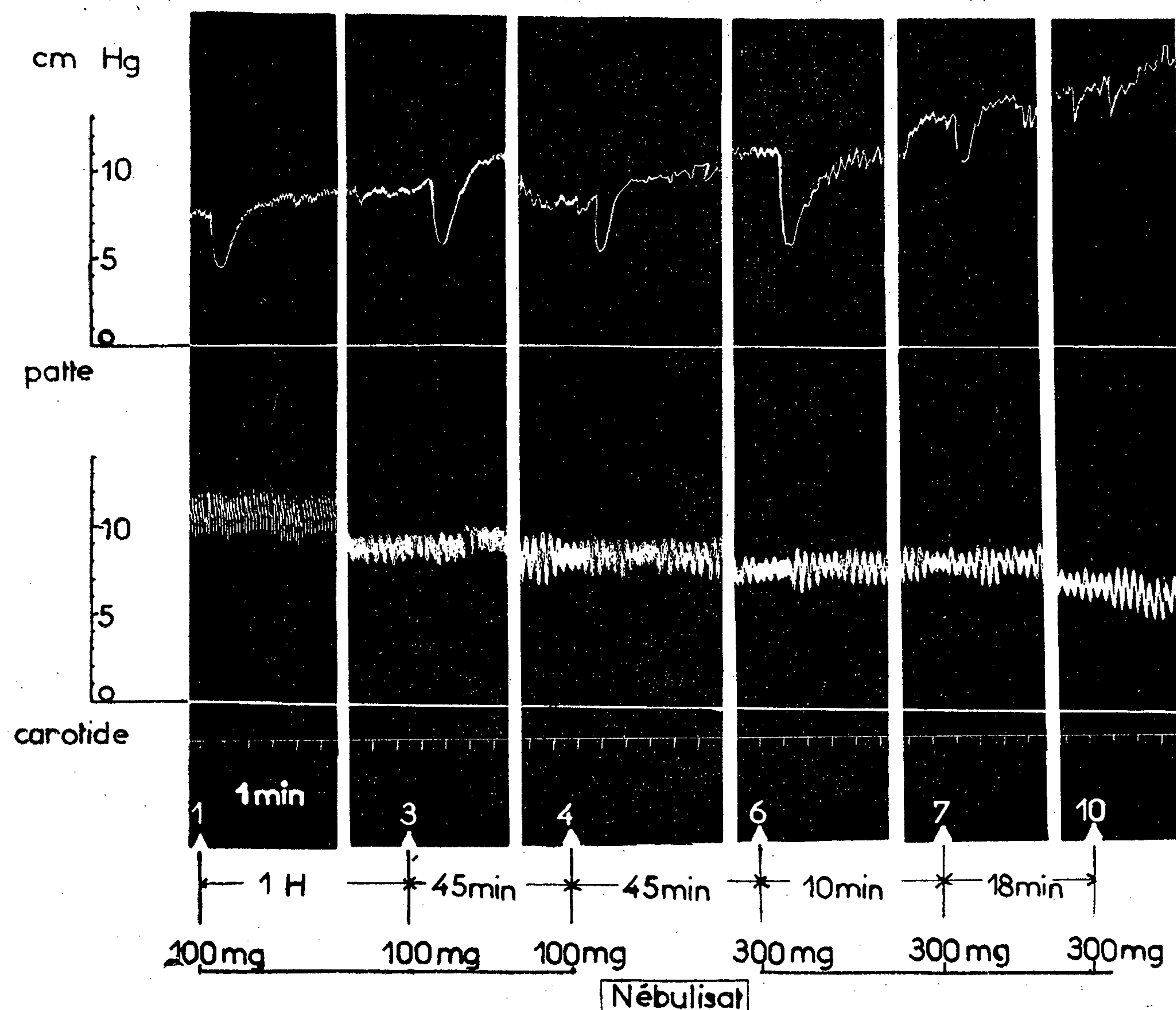


Fig. 2. — Injections successives dans le circuit de perfusion de la patte de 100 et 300 mg de nébulisat d'aubier de Tilleul. Chien ♂ n° 9, 22,6 kg.
De haut en bas : pression de la patte irriguée, pression carotidienne, temps en minutes. Réponse vasomotrice dans la patte, diminuée après quatre injections.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(¹) R. Cahen, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3743.
(²) L. Binet et M. Burstein, *Bull. Acad. Méd.*, 132, 1948, p. 154.
(³) L. Binet et M. Burstein, *Presse médicale*, 57, 1949, p. 929.
(⁴) G. Valette, Y. Cohen et H. Huidobro, *J. Physiol.*, 52, 1960, p. 238.
(⁵) R. Cahen, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3530.
(⁶) L. Chevillard, H. Giono, M. Ranson et M. Laury, *J. Physiol.*, 52, 1960, p. 49.

(*Centre de Recherches,*
1, *rue Georges-Médéric, Maisons-Alfort, Seine.*)

CHIMIOTHÉRAPIE. — *Chimiothérapie de la poliomyélite expérimentale de la Souris.* Note (*) de MM. **André Girard**, **André Ray**, **Aron Vaisman**, Mmes **Janine Éveno** et **Henriette Chaigneau**, transmise par M. Gaston Ramon.

La chimiothérapie des infections virales expérimentales, a, ces dernières années, pris un développement plus marqué, et des succès ont été enregistrés dans différentes viroses. Mais, en ce qui concerne la poliomyélite, jusqu'à ce jour, aucun résultat appréciable n'a été signalé. Nous rapportons, dans cette Communication préliminaire, l'action favorable d'un certain nombre de corps apparentés à l'ω-phényldithiobiuret et principalement le G. 812 (paradiéthylbenzamidodithiobiuret).

Au cours d'une recherche systématique de cinq années, consacrée à la chimiothérapie des maladies à virus, nous avons été amenés à explorer de nombreuses familles chimiques, dont plusieurs nous ont paru renfermer des corps susceptibles de modifier favorablement la courbe de mortalité des souris infectées par le virus humain de la poliomyélite du type 2 (souche Lansing).

C'est cette étude particulière qui fait l'objet de cette première Communication.

Les animaux sont infectés par voie intracérébrale avec 0,05 ml d'une suspension de virus (souche Lansing) entretenue au laboratoire depuis 1940 et dont la virulence est parfaitement stabilisée.

Nous obtenons avec une suspension au 1/100e, une mortalité pratiquement constante de 60 à 80 % des souris, dans un délai d'un mois, l'observation étant prolongée pendant 50 jours.

Le traitement quotidien est effectué, en une fois, par sondage gastrique, pendant un mois. Dans une première série d'essais, il est commencé dès le lendemain de l'inoculation et poursuivi pendant 30 jours. C'est le traitement immédiat. Dans une autre série, le traitement ne commence que 12 jours après l'infection, alors qu'un tiers environ des souris sont déjà mortes et ainsi rejetées de l'expérience.

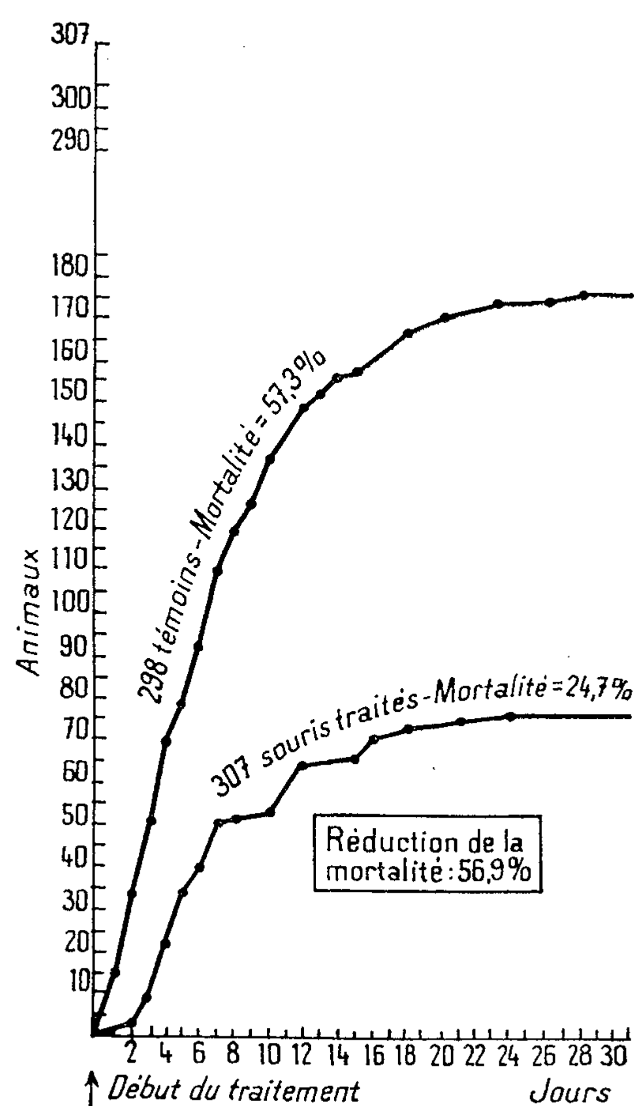
Ce traitement retardé nous a paru se rapprocher davantage des conditions de la clinique humaine. Disons, de suite, qu'en règle générale, il donne des résultats supérieurs au traitement immédiat, en raison, sans doute, de l'élimination des animaux trop sensibles.

Notre étude a porté sur 292 composés chimiques obtenus par synthèse, qui ont nécessité l'inoculation de 18 000 animaux.

Le groupe des ω-phényldithiobiurets, dans lesquels les noyaux aromatiques sont porteurs de groupements propres à assurer une certaine affinité neurotrope, a retenu spécialement notre attention.

Parmi les corps les plus actifs et les moins toxiques de ce groupe, signalons le G. 812 ou *p*-diéthylbenzamidodithiobiuret, le G. 851, son isomère

N-butylé, le G. 844 ou *p*-morpholinylbenzamidodithiobiuret. Le rôle des divers groupements substituants, de leur position dans le noyau phénylique, des fonctions acides et basiques, le remplacement des restes aromatiques par des noyaux hétérocycliques, l'éloignement du groupe $>C=S$ du noyau, divers changements apportés à la chaîne du dithiobiuret, etc. ont été systématiquement étudiés et feront l'objet d'une étude d'ensemble détaillée.



Courbe statistique de mortalité groupant 18 expériences différentes.
Traitement par 500 mg/kg de G. 812, par jour, per os,
débutant 12 jours après l'inoculation intracérébrale du virus Lansing.

Dates des expériences : 24 sept. 1956, 24 oct. 1956, 12 nov. 1956, 26 nov. 1956, 11 déc. 1956; 3 janv. 1957, 23 janv. 1957, 28 janv. 1957, 13 fév. 1957, 19 mars 1957, 29 avril 1957, 24 mai 1957, 14 nov. 1957, 3 déc. 1957; 12 mars 1958, 5 fév. 1958, 15 janv. 1958, 16 mai 1958.

Résultats expérimentaux. — Le tableau ci-après indique les réductions de la mortalité, chez les animaux traités, par rapport aux témoins, pour la dose quotidienne de 500 mg/kg, exprimés en pour-cent.

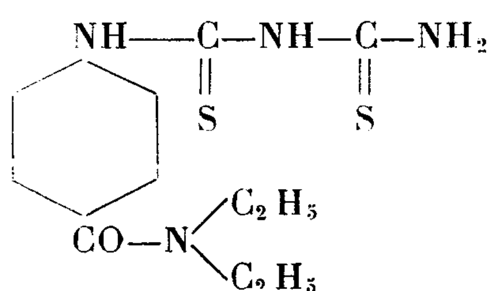
G. 812	Traitement	immédiat :	43,	50,	45,	57,	19,	23,	31,	27,	27
	»	retardé :	71,	71,	22,	75,	83,	62,	83,	44,	50,
			25,	69,	83,	43,	50,	54,	54,	54,	57
G. 851	»	immédiat :	27								
	»	retardé :	67,	67,	50,	85,	83,	27			
G. 844	»	immédiat :	27								
	»	retardé :	50,	50,	67,	77,	67				

En ce qui concerne le G. 812, qui a été retenu pour l'expérimentation

clinique, la statistique englobant 27 expériences différentes, s'établit ainsi :

Traitement immédiat	Témoins :	150 avec 106 morts,
	Traités :	160 avec 72 morts.
	Réduction de la mortalité : 36,7 %.	
Traitement retardé	Témoins :	298 avec 176 morts,
	Traités :	307 avec 76 morts.
	Réduction de la mortalité : 56,9 %.	

Le G. 812 est obtenu par condensation du 4-aminodiéthylbenzamide avec l'acide isopersulfocyanique en milieu dioxanique à 100°.



C'est une poudre blanche, microcristalline, extrêmement peu soluble dans l'eau. F 220-225° (déc.). Elle est insipide et sa toxicité est si faible que la limite de tolérance est impossible à établir chez la Souris.

Des animaux sacrifiés, après avoir reçu journellement 2,5 g/kg, pendant 60 jours, ne présentaient aucune altération viscérale. Il en fut de même chez le cobaye à la dose de 500 mg/kg.

L'expérimentation clinique fut entreprise par le Professeur Sedaillan (+) et ses collaborateurs, dès septembre 1959 à l'hôpital de la Croix-Rousse à Lyon et poursuivie par son continuateur, le Professeur Bertoye.

Les résultats qui seront prochainement publiés confirment, dans leur ensemble, les constatations expérimentales, tant au point de vue de l'activité que de l'innocuité.

En dehors du groupe restreint des dithiobiurets, de nombreuses autres substances portant le groupement >N—C(=S)—N= sont douées d'activité dans l'infection poliomyélitique, certaines d'entre elles sont pondéralement jusqu'à 20 fois plus actives que le G. 812, mais avec des limites de tolérance plus étroite, leur étude est en cours.

Conclusions. — Le G. 812 (*p*-diéthylbenzamidodithiobiuret) s'est révélé actif, dans la poliomyélite expérimentale de la Souris, activité qui se traduit par une diminution de la mortalité et une augmentation des temps de survie, par rapport aux animaux témoins non traités.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(*Institut Alfred Fournier, Paris.*)

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité National de Mécanique, la délégation française à l'Assemblée et au Congrès que l'Union Internationale de Mécanique théorique et appliquée tiendra à Stresa, Italie, du 31 août au 7 septembre 1960, est ainsi composée :

MM. **Émile-Georges Barrillon**, Président, **Joseph Pérès**, **Georges Darrieus**, **Maurice Roy**, **Léopold Escande**, Membres de l'Académie; **René Thiry**, **Joseph Kampé de Fériet**, **Robert Mazet**, Correspondants; **Jean Bass**, **Jean Biarez**, **William Bismuth**, **Pierre Blaise**, **Maurice Bonvalet**, **Jean Boscher**, **Pierre Brousse**, **Edmond Brun**, **Henri Cabannes**, **Pierre Carrière**, **Gabriel Chabert d'Hières**, **Paul Chambadal**, **A. Charles**, Mlle **Claire Clarion**, M. **Raymond Comolet**, Mlle **Comte-Bellot**, MM. **Cordier**, **Gérard Couchet**, **Étienne Crausse**, **Antoine Craya**, **Pierre Dantu**, **M. Depassel**, **Régis Dumas**, **Alexandre Favre**, **Marc Foti**, **André Fortier**, **Luc Gauthier**, **Jean Gaviglio**, **Paul Germain**, **Raymond Goethals**, **Henri Guenoche**, **Jean-Pierre Guiraud**, **Gérard Hacques**, **Yves Jullien**, **Julien Kravtchenko**, **Laurent**, **Henri Le Boiteux**, **Robert Legendre**, **Lucien Malavard**, **Jean Mandel**, **Gabriel Marcou**, **Jean Mathieu**, **Roger Michel**, **Jean-Jacques Moreau**, Mlle **Jacqueline Naze**, MM. **Jean Nougaro**, **Max Plan**, **Henri Poncin**, **Alexandre Preissmann**, **Maurice Roseau**, **Louis-A. Sackmann**, **Lucien Santon**, **Lefteri Sideriades**, **Raymond Siestrunck**, **Maurice Sirieix**, **Yves Thiry**, **Jacques Valensi**, **Rostislav Vichnievsky**, **Théodore Vogel**.

L'Académie, informée de ce que le vœu émis par elle le 4 décembre 1957, relatif à la protection de l'Observatoire de Paris, n'a pas encore reçu satisfaction, adopte à l'unanimité le vœu dont le texte suit, qui sera transmis à M. le Président de la République et aux Membres du Gouvernement que la question intéresse :

« L'Académie des Sciences,

« Vu le vœu exprimé par elle dans sa séance du 4 décembre 1957,

« Considérant

« que l'Observatoire de Paris a pris une part considérable dans le développement des méthodes nouvelles de l'astronomie de position,

« qu'en ce domaine, la continuité des recherches est une condition d'efficacité nécessaire,

« que l'importance des résultats déjà obtenus a été reconnue par tous les spécialistes au cours de réunions internationales récentes,

« que l'activité de l'Observatoire de Paris serait gravement compromise par l'édification dans son voisinage immédiat de grands immeubles actuellement en projet,

« Adresse au Gouvernement

« un pressant appel pour que les mesures de sauvegarde et de protection du site, énumérées dans le vœu de 1957, soient décidées de toute urgence. »

M. **Jean Wyart** est désigné pour remplacer M. **Georges Poivilliers** empêché, dans la délégation française à l'**Assemblée générale** de l'**Union internationale de Géodésie et Géophysique.**

La séance est levée à 15 h 50 m.

R. C.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 JUILLET 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie est informée

— du 8e **Congrès international des Communications**, qui aura lieu à Gènes, Italie, du 3 au 12 octobre 1960;

— du **Rassemblement européen des arts chimiques Achema 1961** et du 13e **Congrès-exposition de l'appareillage chimique**, organisés à Francfort-sur-le-Main, du 9 au 17 juin 1961.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Robert Courrier** : *Le métabolisme nucléique*, par Émile F. Terroine;

par M. **Gabriel Bertrand** : *Le magnésium et la vie*, par Didier Bertrand.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Cahiers scientifiques. Fascicule XXVI. *Cours d'analyse de l'École polytechnique*. Tome I. *Introduction. Opérations*, par Jean Favard.

2° Institut des Parcs nationaux du Congo belge. Exploration du Parc national Albert. Mission F. Bourlière et J. Verschuren. Fascicule I. *Introduction à l'écologie des ongulés du Parc national Albert*, par François Bourlière et Jacques Verschuren, 1 et 2.

3° Id. Mission J. Lebrun (1937-1938). Fascicule 2. *Etudes sur la flore et la végétation des champs de lave au Nord du lac Kivu (Congo belge)*, par Jean Lebrun.

4° Commissariat à l'Énergie atomique. *Réalisation d'un chronotron pour spectrométrie à neutrons rapides par temps de vol*, par Jean-Baptiste Duclos (Thèse).

5° Académie des sciences de l'Esthonie. *Materialy VII sovechtchanija po liouminescencii (Kristallofosfory) Moskva, 26 iounja-3ioulja 1958 g. (Matériaux du VIIe Congrès de la luminescence.)*

6° A. L. TCHIJEVSKY. *Strouktournyï analiz dvijouchtcheïsja krovi (Étude sur le sang en circulation). — Aeroionifikacija v narodnomkhozjaïstve (Aéroionisation dans l'économie nationale).*

7° Organisation européenne pour la recherche nucléaire. *Inauguration du synchrotron à protons, 5 février 1960.*

8° Air Ministry. Meteorological Office (London). *Scientific paper*, n° 1.

Il signale également une liasse de feuillets multicopiés :

Comité national français de recherche océanique. *Compte rendu de la première réunion du Comité national français de recherche océanique, 30 mai 1960. Salle des séances de l'Académie des sciences.*

DÉLÉGATIONS.

MM. **PIERRE-PAUL GRASSÉ** et **JEAN LECOMTE** sont désignés pour représenter l'Académie à l'inauguration des nouveaux locaux de l'**ACADÉMIE BRÉSILIENNE DES SCIENCES**, qui aura lieu à Rio-de-Janeiro au mois d'août 1960.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le problème de Plateau pour un quadrilatère variable qui peut acquérir un point double.* Note de M. **René Garnier**.

Par les côtés d'un quadrilatère gauche Γ on peut faire passer une surface minimale et une seule, Σ. Ce théorème, énoncé autrefois par H. A. Schwarz [1], a été établi et généralisé d'une manière remarquable par Tibor Radó [2]. Nous l'avons démontré (pour Γ) en le rattachant au mode de représentation des surfaces minimales dû à Weierstrass, et en nous appuyant sur les propriétés des fonctions de Painlevé [3]. Nous allons rechercher par cette dernière méthode ce que devient cette représentation lorsque Γ se déforme de manière que, tout en restant constamment un quadrilatère, il se transforme en un quadrilatère plan Γ_0 possédant un point double; la représentation conforme de Σ sur le demi-plan $\mathcal{R}(ix) \leqq 0$ ou le cercle $|x| \leqq 1$, toujours possible quand Γ a deux côtés opposés de plus courte distance infiniment petite, cesse de l'être à la limite. On trouvera au n° 5 les conclusions auxquelles nous sommes parvenu.

1. Pour fixer les idées — et bien que la méthode s'applique à toute variation analytique d'un quadrilatère Γ — nous envisagerons dans l'espace euclidien, rapporté à un trièdre trirectangle $Ox_1x_2x_3$, un prisme droit, ayant pour bases dans les plans $x_3 = \pm c$ deux quadrilatères convexes. Traçons dans ces bases deux diagonales non parallèles A_2A_3, A_4A_1, et prenons pour Γ le quadrilatère de sommets consécutifs A_1, A_2, A_3, A_4; puis faisons décroître c depuis $c_0 (> 0)$ jusqu'à $-c_0$. Pour $c = 0$, le quadrilatère, que nous noterons Γ_0, comprendra deux côtés opposés, $A_1^0A_2^0$ et $A_3^0A_4^0$ d'un quadrilatère convexe et ses diagonales; il présentera donc un point double, A^0. Nous désignerons par $s\pi (0 < s < 1)$ la mesure de l'angle $A_1^0A^0A_2^0$.

Le quadrilatère Γ sous-tend un segment Σ de surface minimale qui peut être représenté sur le demi-plan supérieur $\mathcal{R}(ix) < 0$ par les formules de Weierstrass

$$x_1 = \mathcal{R}\left\{\int [G^2(x) - H^2(x)]\,dx\right\},$$
$$x_2 = \mathcal{R}\left\{i\int [G^2(x) + H^2(x)]\,dx\right\},$$
$$x_3 = \mathcal{R}\left\{\int 2\,G(x)\,H(x)\,dx\right\},$$

où G et H, solution d'un problème de Riemann, à quatre points singuliers, 0, t_2, 1, ∞ (affixes de A_1, A_2, A_3, A_4), constituent aussi un système fonda-

mental de solutions d'une équation différentielle linéaire, aux points singuliers réguliers, o, t_2, 1, ∞; t_2 est la racine unique entre o et 1 d'une équation $\lambda(t; c) = 0$, où $\lambda(t)$ est une solution de l'équation VI de Painlevé [*voir* ([3]), p. 146].

2. Nous établissons d'abord un résultat essentiel : *c tendant vers zéro,* t_2 *tend vers zéro.* La démonstration se fait en deux étapes. On commence par établir que t_2 ne peut rester constamment dans un intervalle $\bar{E}$ strictement intérieur à (o, 1) : car, si $t_2 \in \bar{E}$, G et H, solutions normalisées d'un problème de Riemann à données holomorphes en c, sont holomorphes en c pour $c = 0$, et d'après les propriétés des fonctions de Painlevé, elles sont holomorphes en $t_2 \in \bar{E}$; d'autre part, on montre que pour $|c|$ assez petit la solution $t = t_2(c)$ de $\lambda(t, c) = 0$ est holomorphe en c dans un cercle contenant $c = 0$ à son intérieur; et l'on conclut de là que, pour $c \to 0$, $G(x; c)$ et $H(x, c)$ tendraient uniformément (pour x appartenant à un domaine fermé sans singularité) vers des fonctions $G(x; 0) \equiv 0$ et $H(x, 0)$ (fonction à dérivée logarithmique rationnelle) qui donneraient la représentation conforme de deux triangles disjoints sur $\mathcal{R}(ix) < 0$, ce qui est absurde.

On peut alors traiter l'hypothèse générale où l'intervalle $|c| \leqq 0$ se décompose en un ensemble L d'intervalles fermés, admettant $c = 0$ comme point d'accumulation, et pour lesquels on aurait $t_2(c) \in \bar{E}$, et en un ensemble complémentaire CL; l'étude des points-frontière de L et CL montre que l'hypothèse doit être rejetée : ainsi $\lim_{c \to 0} t_2(c) = 0$ ou 1; la seconde éventualité conduirait à un segment Σ s'étalant à une distance non bornée supérieurement, et doit être rejetée, ce qui établit la propriété énoncée au début du n° 2.

3. En s'appuyant sur les développements en caractéristiques de seconde espèce que nous avons donnés autrefois ([4]), on peut déjà montrer que $t_2^s(c)$ est holomorphe en c pour $c = 0$, soit $t_2^s = c^m \varphi(c)$, $\varphi(0) \neq 0$; mais il paraît difficile d'établir par cette voie que $m = 1$, comme nous le verrons au n° 5.

4. Moyennant la substitution de $t_2 x$ à x on peut supposer que les affixes de A_1, A_2, A_3, A_4 sont o, 1, ε^{-2}, ∞ $\left(\lim_{c \to 0} \varepsilon = 0\right)$. Voici alors le second fait essentiel de cette analyse : *pour* $c \to 0$, *la région* $R(k_1 \leqq \varepsilon |x| \leqq k_2$; k_1, k_2 *indépendants de* ε) *est l'image de la région de « striction » de* Σ (région qui avoisine le point double A^0).

On l'établit par la méthode suivante. Écrivons l'équation $\mathcal{E}$, à laquelle satisfont $G(x)$ et $H(x)$, sous la forme $\mathcal{F}(y, x, \varepsilon) = f(y, x, \varepsilon)$ avec

$$\mathcal{F}(y, x, \varepsilon) \equiv y'' + \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x-1}\right) y' + \left[\frac{a(\varepsilon)}{x(x-1)} - \frac{r_1'^2}{x^2} - \frac{r_2'^2}{(x-1)^2}\right] y,$$

$$f(y, x, \varepsilon) \equiv \frac{\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^2 x} y' + \left[\frac{\varepsilon^4 r_3'^2}{(1 - \varepsilon^2 x)^2} - \frac{\varepsilon^2 k(\varepsilon)}{(x-1)(1 - \varepsilon^2 x)}\right] y.$$

D'après les propriétés des solutions normalisées du problème de Riemann $\lim_{c \to 0} a(\varepsilon)$ existe; et r_1', r_2', r_3', $a(\varepsilon) - k(\varepsilon)$ s'obtiennent aussitôt à partir des angles de Γ. On a mis ainsi en évidence une équation $\mathcal{F}(y, x, \varepsilon) = 0$, « inter-

médiaire » entre $\mathcal{E}$ et l'équation-limite $\mathcal{F}(y, x, 0) = 0$. Cette équation a en $x = 0, 1, \infty$ les exposants

0.............	$r_1 + \delta$	$-r_1 - \delta$	$0 < 2r_j < 1$	
1.............	$r_2 + \nu$	$-r_2 - \nu$	$s = 2r_1 + 2r_2 - 1 > 0$	$\left(r_j = \dfrac{V_j^0}{\pi}\right)$
∞............	$r_1 + r_2 + \mu$	$1 - r_1 - r_2 - \mu$		

(V_j^0, angle de Γ_0 en A_j^0; δ, ν, μ infiniment petits avec ε). Soient y_1 et y_2 deux intégrales de $\mathcal{F}(y, x, \varepsilon)$ canoniques en $x = 1$ et $x = \infty$, avec, comme parties principales :

$$(x-1)^{r_2+\nu}[1 + a_1(x-1) + \ldots], \qquad \left(\frac{1}{x}\right)^{r_1+r_2+\mu}\left(1 + \frac{b_1}{x} + \ldots\right);$$

on montre par la méthode des approximations successives de É. Picard que $\mathcal{E}$ possède deux intégrales $Y_1(x)$ et $Y_2(x)$ telles qu'on ait pour $1 \leqq |x| \leqq (1/2\varepsilon^2)$ (*et, en particulier, dans la région* R) :

$$Y_1(x) = y_1(x) + B\theta_1\varepsilon^2 x^{-1+r_1+2r_2+\mu+\nu}(x-1)^{1-r_2-\nu},$$
$$Y_2(x) = y_2(x) + B\theta_2\varepsilon^2 x^{-r_1-r_2-\mu+2\nu}(x-1)^{1-2r_2-2\nu}$$

($B > 0$, borné indépendamment de ε; $|\theta_1(x)|$ et $|\theta_2(x)| \leqq 1$).

On peut également évaluer Y_1 et Y_2 pour $0 < x \leqq 1$ et le long d'un contour fermé enveloppant $x = 1$.

Enfin, on compare aisément $y_1(x)$ et $y_2(x)$ aux intégrales analogues de l'équation-limite $\mathcal{F}(y, x, 0) = 0$: par exemple, au moyen des formules données par É. Goursat dans sa Thèse.

5. Finalement, on aboutit au résultat suivant. Posons $x = \rho e^{i\omega}$. Dans la région R (début du n° 4), la représentation de Σ a pour partie principale :

$$\frac{x_1}{b^2} = \frac{1}{s}\left(\frac{a^2}{b^2}\rho^s - \rho^{-s}\right)\cos s\omega,$$
$$\frac{x_2}{b^2} = \frac{1}{s}\left(\frac{a^2}{b^2}\rho^s - \rho^{-s}\right)\sin s\omega,$$
$$\frac{x_3}{b^2} = \frac{a}{b}\omega$$

[a, b, indépendants de x, définis comme dans ([3]), p. 145; a/b est de l'ordre de c]. Ces formules montrent d'abord que, pour $c \to 0$, t_2^s holomorphe en c, est de l'ordre de c (ce qui confirme le résultat du n° 3, avec $m = 1$). De plus, *pour* $x \in R$, *la surface* Σ *est assimilable à une portion de surface de vis à filet carré :*

$$\frac{x_1}{b} = u\cos v, \qquad \frac{x_2}{b} = u\sin v, \qquad \frac{x_3}{b} = fcv$$

(f, borné indépendamment de ε).

Soit $\mathcal{C}$ un arc de courbe de Σ, dont l'image $\in$ R et reliant les côtés A_2A_3 et A_1A_4 ; $\mathcal{C}$ divisera Σ en deux segments Σ_1 et Σ_2, Σ_1 admettant les sommets A_1 et A_2. Faisons alors la transformation

$$x' = \frac{i-x}{i+x}$$

qui change $\mathcal{R}(ix) < 0$ en l'intérieur $|x'| < 1$ du cercle-unité C; A_1, A_2, A_3, A_4 auront pour affixes les points de C d'arguments $0, \pi/2, \pi - \varphi_3, \pi$, avec $\operatorname{tg}(\varphi_3/2) = \varepsilon^2$. $\mathcal{C}$ aura pour image un arc de courbe γ, d'extrémités $x'_1, x'_2 \in C$, les arguments de x'_1, x'_2 étant de la forme $\pi \pm \varkappa_j \varepsilon$ ($\varkappa_j$, borné). γ *séparera donc* $|x'| < 1$ *en deux régions* σ_1 *et* σ_2, *images* Σ_1 *et* Σ_2, *et la seconde tendant vers zéro avec* ε, *de sorte qu'à la limite la représentation de Weierstrass sur le cercle-unité donnera seulement l'image d'un triangle* $A^0 A_1^0 A_2^0$ (on aurait un résultat analogue, faisant intervenir le triangle $A^0 A_3^0 A_4^0$, en adoptant $\varepsilon^2 x$ comme variable représentative).

On observera encore que $\bar{s}$ et φ désignant les abscisses curvilignes le long de Γ et de $|x'| = 1$, *l'échelle* $d\varphi/d\bar{s}$ de *la représentation*, qui est supérieure à un nombre positif fixe le long du quart de circonférence $(1, i)$, image de $A_1 A_2$, *devient infiniment petite sur l'image de* $A_3 A_4$, par suite du resserrement du contour.

Enfin, du fait que ε^{2s} est une fonction holomorphe de c, il résulte que *les représentations de Weierstrass de la surface minimale* Σ *pour* $c > 0$ *et* $c < 0$ *ne sont pas analytiquement distinctes ;* elles pourraient être reliées l'une à l'autre par une variation dans un espace complexe.

6. La méthode que nous avons suivie peut être appliquée à des problèmes plus généraux que nous n'envisagerons pas actuellement.

(1) H. A. SCHWARZ, *Gesammelte mathematische Abhandlungen*, erster Band, Berlin, 1890.

(2) T. RADÓ, *Acta litt. Sc. reg. Univ. Szeged*, sc. math., 6, 1932-1934.

(3) R. GARNIER, *Comment. Math. Helv.*, 25, 1951.

(4) R. GARNIER, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 3e série, t. 34, 1917, p. 150.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur les trajectoires du tore.*
Note (*) de M. **Arnaud Denjoy.**

Précisions ajoutées a un remarquable résultat de M. Orlia, introduisant la presque périodicité dans le mouvement en latitude des trajectoires sur le tore.

En complétant une étude exposée dans une de mes Notes ([1]), M. Z. Orlia a publié récemment ([2]) un résultat de grand intérêt concernant les trajectoires définies sur le tore par une équation différentielle périodique :

$$\frac{d\theta}{d\varphi} = A(\varphi, \theta).$$

La fonction continue A, périodique de période 1 en φ et en θ, est définie et uniforme sur le tore S décrit par le point $M(\varphi, \theta)$, les angles φ, longitude, et θ, latitude, étant mesurés par des arcs de la circonférence de longueur 1 ; A est supposée telle que, par tout point $M_0(\varphi_0, \theta_0)$ de S, il passe une trajectoire et une seule $T(\varphi_0, \theta_0)$ ou $T(M_0)$, d'équation :

$$\theta = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi), \qquad \text{avec} \quad \theta_0 = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi_0).$$

Si $\theta_n = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi + n)$, Poincaré a montré que le rapport $(\theta_n - \theta)/n$ tend, pour n infini, vers α indépendant de M_0, et que, si α est irrationnel, les points (φ, θ_n) sont, sur le méridien $C(\varphi)$, identique à $C(\varphi + n)$, de longitude φ, dans le même ordre géométrique que les points d'abscisse curviligne $t = \alpha n$ sur la circonférence Γ de longueur 1. J'ai signalé ([3]) que $\theta_n - \theta$ et $n\alpha$ sont compris entre les mêmes entiers consécutifs. En conséquence, la fonction

$$(1) \qquad h(\varphi_0, \theta_0, \varphi) = \theta - \theta_0 - \alpha(\varphi - \varphi_0)$$

est bornée indépendamment de M_0 et de φ.

M. Orlia vient d'établir que, si les trajectoires $T(M_0)$ sont partout denses sur S, $h(\varphi)$ est *presque périodique* au sens classique, à savoir : à tout ε positif indépendant, il correspond un nombre $L = L(\varepsilon)$ tel que tout intervalle de longueur $L(\varepsilon)$ contient une presque-période λ (relative à l'approximation ouverte ε) vérifiant : $|h(\varphi + \lambda) - h(\varphi)| < \varepsilon$, indépendamment de φ. Utilisant un théorème général de Besikovitch, M. Orlia prouve la possibilité de supposer λ entier.

On peut obtenir simplement une valeur de $L(\varepsilon)$ indépendante de φ_0, θ_0.

J'ai représenté le tore S sur un tore Σ, le point $\mu(\varphi, t)$ de Σ correspondant à un point $M(\varphi, \theta)$ de S : μ est immédiatement déterminé en M par la condition de continuité, dès qu'à la trajectoire T(O) de S soit $\theta = f(0, 0, \varphi)$ on fait correspondre sur Σ l'hélice $t = \alpha\varphi$. Si $\mu(0, \tau)$ correspond à $M(0, \omega)$ et si $\omega = f(\varphi_0, \theta_0, 0)$, à $\theta = f(\varphi_0, \theta_0, \varphi) = f(0, \omega, \varphi)$ correspond $t = \tau + \alpha\varphi$.

Si les trajectoires $T(M_0)$ sont partout denses sur S, réciproquement M est déterminé et continu en μ. Nous nous limitons à ce cas.

J'ai utilisé également la représentation de $T(M_0)$ dans le plan P des (φ, θ). Mais on perd ainsi de vue les effets de la double périodicité de $A(\varphi, \theta)$. M. Orlia a justement remarqué que, la continuité de la relation entre μ et M étant uniforme, des conséquences très apparentes en résultaient. Si l'arc géométrique $\mu\mu'$ du méridien $\Gamma(\varphi)$ de Σ est inférieur en longueur à γ, l'arc géométrique correspondant (et de même sens) MM' de $C(\varphi)$ est borné par $\eta(\gamma)$, indépendant de τ et de φ, $\eta(\gamma)$ tendant vers zéro avec γ.

Je raisonnerai ainsi :

Dans le développement de α en fraction continue, soit P_m/Q_m la $m^{\text{ième}}$ réduite. De

$$\alpha - \frac{P_m}{Q_m} = \frac{\delta_m}{Q_m Q_{m+1}} \qquad (0 < (-1)^m \delta_m < 1)$$

on tire une conclusion, que j'ai indiquée dans une Note de 1946 ([4]).

Les s, s_0, r, p, q étant entiers, posons $t = \tau + \alpha\varphi$, $t_s = \tau + \alpha(\varphi + s)$, $\theta = f(0, \omega, \varphi)$, $\theta_s = f(0, \omega, \varphi + s)$. Soient $\mu(\varphi, t)$, $\mu_s(\varphi, t_s)$ sur le méridien $\Gamma(\varphi) \equiv \Gamma(\varphi + s)$ de Σ; $M(\varphi, \theta)$, $M_s(\varphi, \theta_s)$ sur $C(\varphi) \equiv C(\varphi + s)$. Dans $\Gamma(\varphi)$ inscrivons le polygone régulier Δ_m de Q_m côtés de sommets $(\varphi, t_{s_0} + r/Q_m)$ pour $0 \leqq r \leqq Q_m - 1$. Ces points divisent $\Gamma(\varphi)$ en Q_m arcs égaux à $1/Q_m$, et *chacun d'eux contient un et un seul des* Q_m *points* t_s, *pour* $s_0 \leqq s \leqq s_0 + Q_m - 1$ (m pair) ou pour $s_0 + 1 \leqq s \leqq s_0 + Q_m$ (m impair). Un de ces arcs $j_r(\tau, \varphi)$ contient t. Soit t_p le point de la suite considérée située sur ce j_r. La longueur de l'arc géométrique $\mu\mu_p$ est inférieure à $1/Q_m$. Il existe donc un entier q tel que $|\alpha p - q| < 1/Q_m$. Aux sommets de Δ_m correspondent sur $C(\varphi)$ les sommets d'un polygone D_m de Q_m côtés, séparant sur $C(\varphi)$ des arcs tous inférieurs à $\eta(1/Q_m)$. Si l'arc $k_r(\omega, \varphi)$ correspond à $j_r(\tau, \varphi)$, sur k_r se trouveront à la fois M et M_p; supposons par exemple direct l'arc $\mu\mu_p$ contenu dans j_r : $0 < \alpha p - q < 1/Q_m$; l'arc direct MM_p contenu dans k_r sera direct. Donc $q' < \theta_p - \theta < q' + \eta(1/Q_m)$, q' étant entier. Or αp et $\theta_p - \theta$ sont compris entre les mêmes entiers. Donc $q' = q$.

Dès lors, si l'on pose $\varepsilon = (1/Q_m) + \eta(1/Q_m)$, l'égalité (1) donne immédiatement, pour un entier p compris entre a et $a + Q_m + 1$, quel que soit a, et quel que soit le signe de $\alpha p - q$:

$$|h(\varphi_0, \theta_0, \varphi + p) - h(\varphi_0, \theta_0, \varphi)| < \varepsilon.$$

Donc $L(\varepsilon) \leqq Q_m + 1$.

Ajoutons quelques remarques :

Soit $f(x)$ une fonction définie pour tout x réel, continue et bornée, u un nombre positif quelconque, $g(u)$ le maximum de $|f(x+u) - f(x)|$, x variant de $-\infty$ à $+\infty$; $g(u)$ est la limite, pour n infini, de $g_n(u)$, maximum de $|f(x+u) - f(x)|$ pour $-n < x < n$; $g(u)$ est continue en u, croissante en n; $g(u)$ est semi-continue inférieurement. L'ensemble $E(\varepsilon)$ défini par $g(u) \leqq \varepsilon$ est fermé. Pour l'approximation fermée ε, tout point λ de $E(\varepsilon)$ est une presque période, vérifiant

$$|f(x+\lambda) - f(x)| \leqq \varepsilon, \qquad \text{quel que soit } x.$$

La condition nécessaire et suffisante pour la presque périodicité de $f(x)$ est que, pour tout ε, les intervalles contigus à $E(\varepsilon)$ aient une longueur bornée. $L(\varepsilon)$ étant leur maximum, tout intervalle de longueur $L(\varepsilon)$ contient une presque période λ (d'approximation fermée ε), à moins que les deux extrémités de l'intervalle ne soient elles-mêmes des presque-périodes.

Si $f(x)$ est uniformément continu sur l'axe réel, $g(u)$ est continu. L'ensemble $g(u) < \varepsilon$, ou $E'(\varepsilon)$, est ouvert. Tous ses points sont, pour l'approximation ouverte ε, des presque-périodes.

Dans le cas de notre fonction $h(\varphi)$, si K est le maximum de $|A(\varphi, \theta) - \alpha|$, les nombres dérivés de $g(u)$ sont inférieurs à K en valeur absolue. $h(\varphi)$ étant presque périodique, $E'(\varepsilon)$ contient une infinité d'intervalles supérieurs à $2\varepsilon/K$ en longueur.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) *Les équations différentielles périodiques*, p. 2 et suiv.

(2) Z. Orlia, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2565.

(3) *Articles et mémoires*, 11, p. 889.

(4) *Un demi-siècle de Notes aux Académies*, p. 584.

AÉROTHERMODYNAMIQUE. — *Analyse énergétique de la structure de l'onde de choc.* Note (*) de M. **Maurice Roy**.

Sur le cas d'un fluide raisonnablement simplifié et en ralentissement unidimensionnel et permanent, on intègre la loi caractéristique de ce ralentissement et l'on étudie l'évolution des pertes énergétiques respectivement engendrées, par rapport à la température de l'infini amont, par la viscosité et par la conductivité.

1. On sait que le ralentissement unidimensionnel et permanent d'un fluide visqueux et conducteur est l'image, étalée sur l'espace entier, des variations d'état et de mouvement que l'onde de choc schématise par des discontinuités dans un fluide parfait (ni visqueux, ni conducteur).

Ce problème permet particulièrement d'illustrer les considérations d'une Note précédente ([1]) sur la signification de la perte énergétique qui peut provenir de la transmission continue de chaleur par conduction, bien que la conduction ne constitue pas une irréversibilité intrinsèque.

2. Pour traiter ce problème, faisons l'hypothèse simplificatrice que, dans le domaine des états considérés, le fluide en cause obéit aux lois des gaz idéaux, avec des chaleurs spécifiques c_p et $c_v \equiv c_p/\gamma$ et des coefficients de viscosité η et de conductivité thermique $\varkappa$, tous quatre quasi constants, enfin avec un nombre de Prandtl $\mathcal{P} = \eta c_p/\varkappa$ égal à $3/4$, toutes conditions assez bien remplies notamment par l'air en ses états ordinaires.

3. Reprenant alors dans ces conditions le problème traité dans une Note de 1944 ([2]), désignons ici par $\zeta \equiv u/u_l$ le rapport de la vitesse $u(x)$ à sa valeur limite u_l, puis remplaçons la coordonnée x par la variable sans dimension

$$\xi \equiv x\,\frac{3(\gamma+1)\,\rho u}{8\gamma\eta}, \qquad \text{où} \quad \rho u = \text{Cte} = \rho_1 u_1$$

et dont le zéro est fixé au point d'inflexion de la loi spatiale $u(x)$ du ralentissement. Les indices 1 et 2 sont affectés à l'infini, amont et aval, et l'indice zéro au point d'inflexion en cause.

On établit facilement que, grâce aux simplifications caractérisant le fluide particulier en question :

a. le point d'inflexion est sonique ($u_0 = \mathcal{C}_0$; $\mathcal{C}$, célérité du son);

b. l'entropie y est maximale entre S_1 *et* S_2 ($S_0 > S_2 > S_1$);

c. ζ_0 *est moyenne proportionnelle entre* ζ_1 et ζ_2 ($1 > \zeta_1 > \zeta_2 > 0$), avec $\zeta_0^2 \equiv (\gamma-1)/(\gamma+1)$.

4. On retrouve aussi un résultat, établi antérieurement ([2]) sous d'autres conditions particulières, que l'enthalpie totale est constante. Ici, ceci s'exprime :

$$2c_p T + u^2 = u_l^2, \qquad \text{d'où} \qquad T = \frac{(1-\zeta^2)\,u_l^2}{2c_p}. \tag{1}$$

On établit ensuite que la fonction réciproque de la loi de ralentissement

satisfait à l'équation différentielle simple

(2) $$\frac{d\xi}{d\zeta} = -\frac{\zeta}{(\zeta_1-\zeta)(\zeta-\zeta_2)},$$

d'où, par intégration

(3) $$\xi = \frac{1}{2}\operatorname{Log}\frac{(\zeta_1-\zeta)(\zeta-\zeta_2)}{(\zeta_1+\zeta_2)\sqrt{\zeta_1\zeta_2}-\zeta_1\zeta_2} - \frac{\zeta_1+\zeta_2}{2(\zeta_1-\zeta_2)}\operatorname{Log}\left(\frac{\zeta-\zeta_2}{\zeta-\zeta_1}\sqrt{\frac{\zeta_1}{\zeta_2}}\right).$$

L'équation (3), où

$$\zeta_1^2 = \frac{(\gamma-1)\,M_1^2}{2+(\gamma-1)\,M_1^2}; \qquad \zeta_2 = \frac{(\gamma-1)}{(\gamma+1)\,\zeta_1},$$

constitue la loi de structure de la quasi-onde de choc en variables sans dimension (ξ, ζ), loi ne dépendant ici que de $\gamma \equiv c_p/c_v$ et du nombre de Mach amont M_1.

Pour que le ralentissement envisagé, adiabatique au total et irréversible, soit possible, ce qui exige $S_2 \geqq S_1$ c'est-à-dire, grâce à la définition de notre fluide particulier :

(4) $$\frac{S_2-S_1}{c_p} = \operatorname{Log}\frac{T_2}{T_1} - \frac{\gamma-1}{\gamma}\operatorname{Log}\frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{\gamma}\operatorname{Log}\left\{\left[\frac{2\gamma M_1^2-(\gamma-1)}{\gamma+1}\right]\left[\frac{2+(\gamma-1)M_1^2}{(\gamma+1)M_1^2}\right]^{\gamma}\right\} \geqq 0,$$

il faut et suffit que l'amont soit supersonique $(M_1 \geqq 1)$.

L'épaisseur e de la quasi-onde, mesurée par la différence d'abscisse des intersections de la tangente inflexionnelle $(d\zeta/d\xi)_0$ à la loi de structure $\zeta(\xi)$ avec les ordonnées extrêmes ζ_1 et ζ_2, a pour expression

(5) $$e = \frac{8\gamma\eta}{3(\gamma+1)\,\rho_1 u_1}\left(\frac{\zeta_1+\zeta_0}{\zeta_1-\zeta_0}\right) = \frac{8\gamma\eta}{3(\gamma+1)\,\rho_1 u_1}\,\frac{M_1\sqrt{\gamma+1}+\sqrt{2+(\gamma-1)M_1^2}}{M_1\sqrt{\gamma+1}-\sqrt{2+(\gamma-1)M_1^2}},$$

et l'abscisse sans dimension ξ peut ainsi s'exprimer :

$$\xi = \frac{x}{e}\left(\frac{\zeta_1+\zeta_0}{\zeta_1-\zeta_0}\right).$$

5. Considérons un tronçon de filet de courant, de longueur δx et de masse δm, évoluant pendant dt et en parcourant $dx \equiv u\,dt$. Ce tronçon reçoit la chaleur $d'Q$; son entropie $\delta m S$ varie de $\delta m\, dS$; la viscosité η occasionne un travail non compensé $d'f$ et, par rapport à la température uniforme T_1 du milieu amont considéré comme *source unique,* une perte énergique $T_1 d'f/T$. Selon la Note citée ([1]), rendons monothermique l'évolution du tronçon de filet, par utilisation de deux machines de Carnot cycliques, fonctionnant entre T_1 et les températures T et $T + T_x\delta x$ des extrémités de notre tronçon et y rétablissant les échanges par conduction. La source unique T_1 recevant au total la chaleur $d'Q_1$, la somme $(d'\Pi_\eta + d'\Pi_\chi)$ des pertes énergétiques dues à la viscosité η et à la conductivité χ se calcule d'après

(6) $$d'Q_1 = \delta m\, T_1\, dS - (d'\Pi_\eta + d'\Pi_\chi) = -\frac{\delta m}{\rho}\, dt\, T_1\left(\frac{\chi T_x}{T}\right)_x;$$

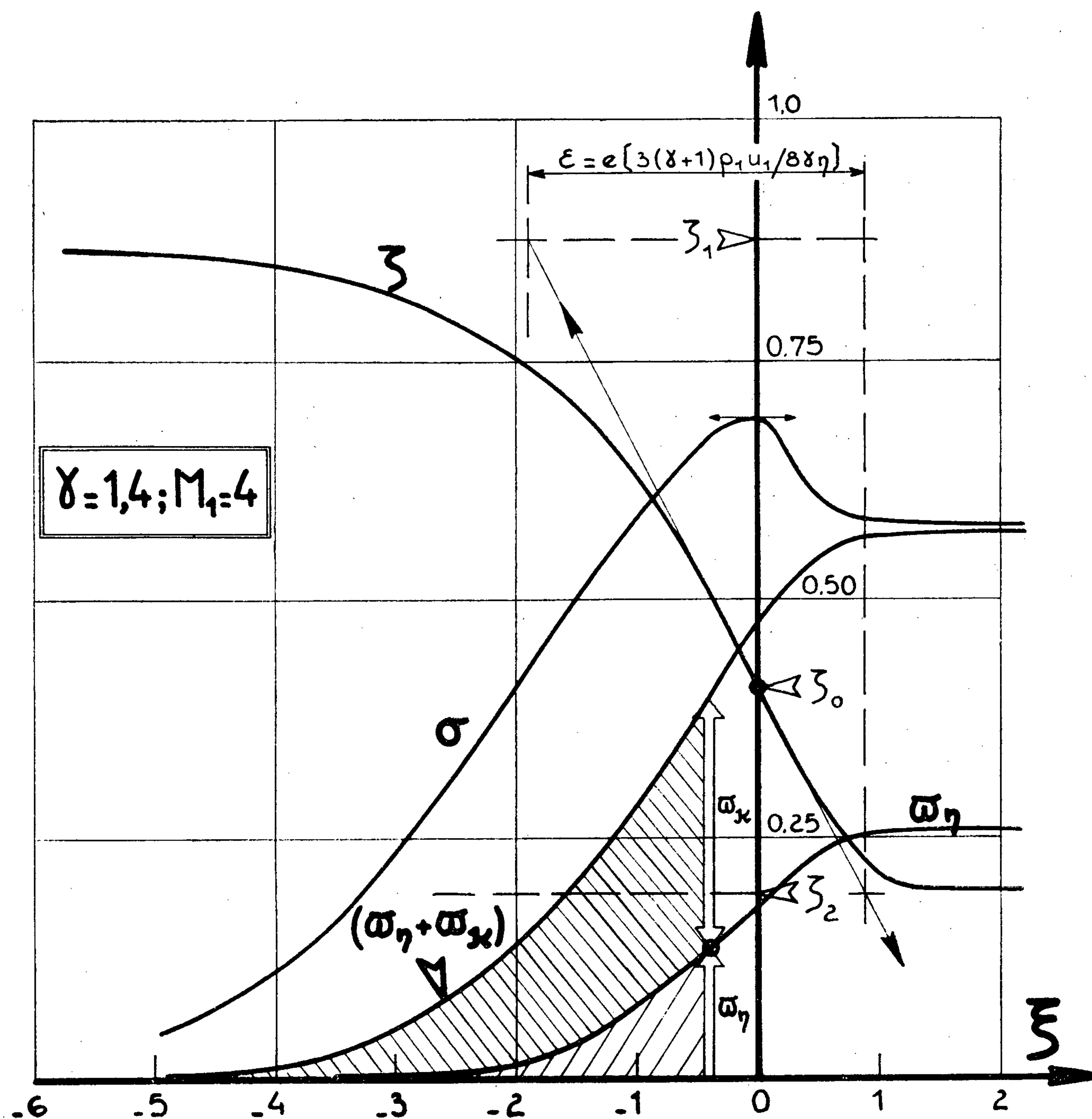
étant noté qu'on a, en outre,

(7) $$d'Q = \delta m\, T\, dS - d'f = \frac{\delta m}{\rho}\, dt\,(\chi T_x)_x; \qquad d'\Pi_\eta = \frac{T_1}{T}\, d'f = \frac{T_1}{T}\,\frac{4\eta}{3}\,u_x^2.$$

Posons, pour considérer des quantités sans dimension :

$$\varpi_{\eta \text{ ou } \chi} = \frac{\Pi_{\eta \text{ ou } \chi}}{\delta m c_p T_1}; \qquad \sigma = \frac{S - S_1}{c_p}.$$

L'utilisation des relations (6) et (7) et de la loi (3), puis des intégrations faciles conduisent, pour l'expression de σ et des pertes ϖ_η et $(\varpi_\eta + \varpi_\chi)$,



cumulées depuis l'amont $(\xi_1 = -\infty)$ jusqu'à l'abscisse courante ξ, aux relations

$$(8) \quad \begin{cases} \sigma = \varpi_\eta + \varpi_\chi + \dfrac{(\gamma + 1)(\zeta_1 - \zeta)(\zeta - \zeta_2)}{\gamma(1 - \zeta^2)}, \\ \varpi_\eta = \dfrac{\gamma + 1}{2\gamma}(\zeta_1 + \zeta_2)\,\mathrm{Log}\left(\dfrac{1 - \zeta}{1 + \zeta} \cdot \dfrac{1 + \zeta_1}{1 - \zeta_1}\right) - \mathrm{Log}\,\dfrac{1 - \zeta^2}{1 - \zeta_1^2} - \dfrac{\gamma - 1}{\gamma}\,\mathrm{Log}\,\dfrac{\zeta_1}{\zeta}, \\ \varpi_\eta + \varpi_\chi = \dfrac{1}{\gamma}\,\mathrm{Log}\,\dfrac{1 - \zeta^2}{1 - \zeta_1^2} - \dfrac{\gamma - 1}{\gamma}\,\mathrm{Log}\,\dfrac{\zeta_1}{\zeta} - \dfrac{(\gamma + 1)(1 - \zeta_1^2)(\zeta_1 - \zeta)(\zeta - \zeta_2)}{\gamma[(1 + \zeta_1\zeta)^2 - (\zeta_1 + \zeta)^2]}. \end{cases}$$

La figure ci-contre représente ζ, σ, ϖ_η, ϖ_χ en fonction de l'abscisse réduite ξ, pour le fluide particulier envisagé (avec $\gamma = 1,4$; cas de l'air) et pour le cas d'un écoulement à partir de $M_1 = 4$.

On note particulièrement, sur cette illustration, l'*importante différence entre σ et la somme $(\varpi_\eta + \varpi_\chi)$ des pertes énergétiques cumulées depuis l'amont*, σ passant par son maximum pour $\xi = 0$, et la différence des variations des deux fonctions en cause ne s'effaçant qu'à l'infini aval ($\xi_2 = +\infty$).

On note aussi l'*importance relative et variable de la viscosité et de la conductivité thermique dans le cumul des pertes énergétiques depuis l'origine*.

On note enfin le fait, assez surprenant à première vue, que ϖ_χ *devient déjà sensible et bien plus tôt que* ϖ_η, assez loin en amont de $\xi = 0$ et bien que $(T - T_1)$ et T_x restent encore assez petits en cette *portion antérieure de la quasi-onde de choc*. Cela tient à ce que le rapport $d'\varpi_\chi/d'\varpi_\eta$ est égal à $2\zeta^2/(1 - \zeta^2)$ et décroît continuellement de l'amont à l'aval. Une raison analogue, concernant le rapport $d\sigma/d\zeta$, explique pourquoi l'entropie varie déjà notablement alors que ζ n'a varié encore qu'assez peu (*cf.* $\xi = -4$, par exemple).

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) M. Roy, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 35.

(2) M. Roy, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 813.

MÉCANIQUE. — *Vérification expérimentale de la théorie héréditaire des déformations plastiques.* Note (*) de M. **Gustavo Colonnetti.**

L'accord entre la théorie et l'expérience — mis en évidence dans les Notes précédentes [1] — a pu être réalisé en utilisant des expressions analytiques très particulières (par exemple : limitées à un seul ou à un petit nombre de termes du développement en série) parce que l'expérience était contenue dans des limites très restreintes, telles qu'on a l'occasion d'envisager dans l'étude des problèmes de la résistance des matériaux.

Il va donc de soi que si l'expérience était poussée plus loin, là où les déformations élastiques deviennent négligeables vis-à-vis des déformations plastiques, ces expressions particulières ne pourront plus être employées car elles conduiraient à des résultats non conformes aux résultats de l'expérience. Elles pourraient même conduire à des conclusions absurdes : par exemple à des déformations plastiques plus grandes que la déformation totale.

Nous nous proposons ici de démontrer que la théorie héréditaire des déformations plastiques, dans son acception la plus générale, se prête à une représentation du phénomène physique valable en tout cas : plus précisément valable même si l'expérience est poussée au-delà de toute limite.

Reprenons donc en considération l'expression générale [2] de la déformation plastique

$$\bar{\varepsilon} = k_1(\varepsilon + \bar{\varepsilon})^2 + k_2(\varepsilon + \bar{\varepsilon})^3 + \ldots,$$

de laquelle, pour

$$\varepsilon + \bar{\varepsilon} = ct,$$

on déduit la déformation élastique

$$\varepsilon = ct(1 - k_1 ct - k_2 c^2 t^2 - \ldots).$$

Si, b étant une constante arbitraire, on pose

$$k_1 = 0,$$
$$k_2 = \frac{b}{c^2},$$
$$k_3 = 0,$$
$$k_4 = -\frac{b^2}{2!\,c^4},$$
$$k_5 = 0,$$
$$k_6 = \frac{b^3}{3!\,c^6},$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

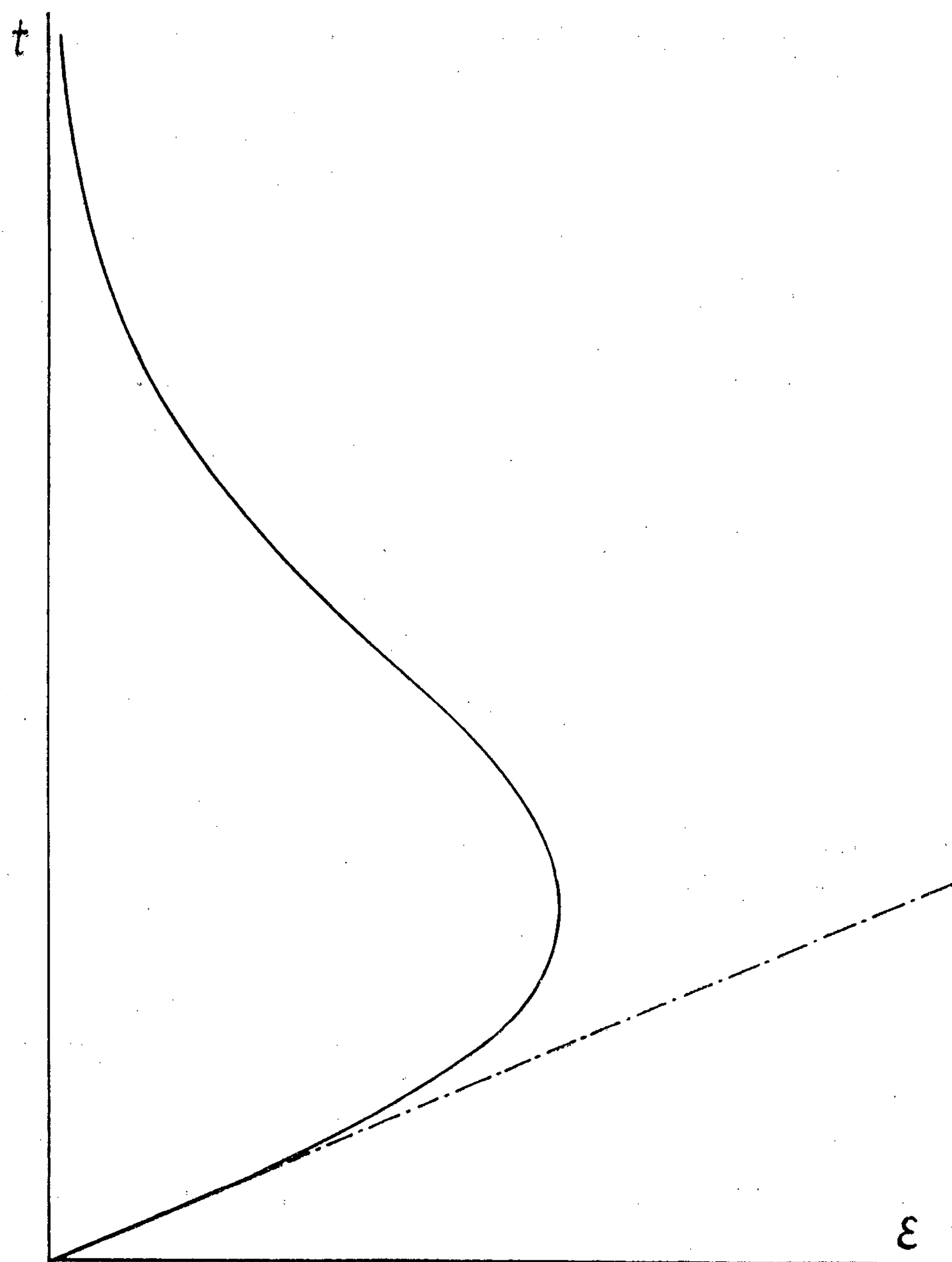
on obtient

$$\varepsilon = ct\left(1 - bt^2 + \frac{b^2}{2!}t^4 - \frac{b^3}{3!}t^6 + \ldots\right)$$

qu'on peut toujours écrire sous la forme exponentielle

$$\varepsilon = ct\, e^{-bt^2}$$

et traduire graphiquement par une courbe comme celle qui est représentée dans notre figure. Cette courbe, pour des petites valeurs de t, présente



l'allure que nous connaissons comme fidèle interprétation de la première période expérimentale, mais, lorsque t croît indéfiniment, tend asymptotiquement à l'axe des temps.

Et c'est précisément ce qu'on obtient dans les essais à la compression (très lente et très prolongée) des bétons ([3]).

(*) Séance du 8 juin 1960.
([1]) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2489, 3256 et 4087.
([2]) G. Colonnetti, *Pontificiæ Academiæ Scientiarum scripta varia*, n° 19, 1960, p. 48.
([3]) Comité européen du béton (Secrétariat permanent à Paris, 3, rue de Lutèce), *Bulletin d'information*, n° 15, mars 1959, p. 29 et 59.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de spilites potassiques dans la couverture triasique du massif du Pelvoux (Alpes dauphinoises).* Note (*) de MM. **Robert Michel, Léon Moret** et **Jean-Louis Tane.**

Existence, dans le Trias dauphinois, de laves à faciès spilitique, mais orthosiques, alors que la plupart des spilites normaux sont albitiques. Rappel des diverses hypothèses proposées sur la genèse de ces roches, énigmatiques. Se basant sur l'étude pétrographique et pétrochimique d'un gisement découvert près de Villard-Notre-Dame, les auteurs envisagent un mode de formation épimagmatique.

La plupart des coulées de lave étudiées jusqu'à présent dans la couverture triasique du massif du Pelvoux ont montré, tant au point de vue minéralogique qu'au point de vue chimique, des compositions tout à fait caractéristiques des albitophyres et plus particulièrement des spilites *s. str.*; ces roches sont en effet composées d'albite, chlorite, hématite, calcite et elles comportent toujours une assez forte proportion de Na_2O, tandis que leur teneur en K_2O est très faible ou nulle.

Cependant, depuis quelques années, notre attention a été attirée par l'existence, dans cette région, de laves à faciès spilitique mais potassiques. P. Bellair [1] a signalé en 1948 au col de Préclos de telles laves, dont la composition chimique lui paraissait aberrante par rapport aux spilites normaux, en raison de la teneur élevée en K_2O (analyse 1). En 1958, l'un de nous (L. M.) a décrit [2] dans la molasse vindobienne des environs d'Aix-les-Bains, un galet de lave à faciès spilitique, mais orthosique, dont nous rappelons la composition chimique ci-dessous (analyse 2). Plus récemment, un autre galet de spilite orthosique (analyse 3) a été trouvé dans les alluvions du Drac, dont nous avons été amenés à parcourir le bassin versant à la recherche des gisements de ces roches.

Nous en avons découvert un dans le secteur nord-ouest du massif du Pelvoux, près du glacier de Villard-Notre-Dame. La coulée de lave dont il s'agit et dont on trouvera l'analyse chimique ci-dessous (analyse 4), a déjà fait l'objet d'une Note antérieure [3] en ce qui concerne ses conditions de gisement à la base du Trias et surtout sa texture en coussins (pillow-lava) caractéristique d'un épanchement sous-aquatique.

Au point de vue minéralogique, toutes les roches que nous venons de citer sont essentiellement caractérisées par la présence d'un feutrage intersertal de gros microlites d'orthose B. T.; les lacunes de cette trame feldspathique sont remplies, soit par une chlorite, qui se trouve donc à la place habituellement occupée par le verre volcanique dans les laves normales, soit par de l'hématite; quelques plages chloriteuses semblent dériver d'anciens cristaux d'olivine ou d'augite; enfin la calcite se rencontre, soit à l'état diffus dans toute la roche, soit dans des vacuoles dont elle occupe le centre, la périphérie étant bordée par du quartz et de la chlorite.

La coulée du Grand Clot présente des caractères micrographiques plus intéressants au point de vue pétrogénétique. En effet, elle renferme, d'une part des microlites d'albite, d'autre part de gros microlites d'orthose B. T. frangés par une couronne d'albite limpide B. T.

Ces observations suggèrent les remarques suivantes quant à la genèse de ces roches. Puisque certaines plages de chlorite ont conservé les contours de l'olivine ou du pyroxène, ces minéraux ont dû se former, puis se trouver dans des conditions d'instabilité, d'où leur transformation en chlorite de pseudomorphose. En revanche, il ne semble pas s'être formé de plagioclase basique, dont l'altération aurait donné une association d'albite et de calcite; ces deux minéraux sont présents dans la lave du Grand Clot, mais leurs relations n'évoquent en rien la silhouette d'un plagioclase préexistant. Il semble donc qu'après la formation en profondeur de l'olivine et du pyroxène, les conditions de cristallisation soient devenues épimagmatiques, probablement sous l'influence d'un flux anormalement important d'éléments volatils (CO_2, H_2O, alcalins, etc.) et que la paragenèse de basse température (orthose, albite, chlorite, hématite, calcite, leucoxène) ait cristallisé directement, tandis que l'olivine et l'augite, devenues instables, donnaient naissance à la chlorite de pseudomorphose citée plus haut.

Les analyses chimiques révèlent d'une part des teneurs en CO_2, H_2O et alcalins très nettement supérieures à celles qu'on rencontre dans les laves de même basicité ayant cristallisé normalement; d'autre part, elles montrent que ces teneurs sont éminemment variables d'un gisement à l'autre. Il est donc possible d'entrevoir que l'apport plus ou moins intense de Na_2O ou de K_2O ait produit en certains points des spilites *s. str.* (spilites albitiques) et en d'autres des spilites potassiques (orthoalbitophyres). C. Alsac ([4]) a d'ailleurs décrit à Remollon (Hautes-Alpes) l'association de ces deux sortes de roches dans le même gisement.

Un autre problème se pose à propos des roches étudiées ici : celui des formes pétrographiques qu'elles auraient données dans des conditions de cristallisation normales. Le calcul des compositions en minéraux standards, à partir des analyses chimiques, donne peu de renseignements en raison des teneurs élevées en alcalins et, accessoirement en chaux, qui conduisent, en général, à des formules magmatiques de laves riches en feldspathoïdes virtuels, ce qui ne concorde pas avec la composition minéralogique réelle. De même, si l'on élimine, sous forme de carbonate, la chaux et le CO_2, en considérant la calcite comme secondaire, ce qui ne semble pas non plus correspondre à la réalité, on obtient les paramètres de Lacroix notés sur le tableau ci-après, permettant de diagnostiquer des trachytes, normaux ou quartzifères, et des phonolites, ce qui s'accorde mal avec le caractère basique des roches étudiées. Ces résultats aberrants semblent confirmer que ces laves ont dû subir, entre autres, une imprégnation plus ou moins importante d'alcalins. En ce qui concerne le spilite du Grand Clot, on peut

penser que la paragenèse de basse température observée (orthose, albite, chlorite, calcite, hématite) résulte des modifications épithermales d'un magma qui, dans des conditions normales, aurait donné la paragenèse orthomagmatique suivante : anorthose, plagioclase, olivine et augite, verre basique, magnétite), c'est-à-dire un trachyandésite ou un trachybasalte. Mais de telles conclusions ne doivent être avancées qu'à titre d'hypothèse.

Signalons enfin que des roches fort analogues ont été décrites en d'autres régions. Dans le Permien de Timor, W. P. de Roever ([5]) a montré qu'il s'agissait de basaltes normaux dont les microlites de labrador ont été secondairement « adularisées » et il a appelé ces roches des poenéites (analyse 5); il ne semble pas que ce phénomène puisse s'appliquer aux spilites orthosiques du Trias dauphinois puisque, nous l'avons vu, on n'observe jamais dans ces roches de plagioclase plus basique que l'albite : Dans la vallée de la Lahn, en Allemagne, E. Lehmann ([6]) a décrit, sous le nom de weilburgites (analyse 6), des spilites potassiques qu'il fait provenir d'un magma spécial, originellement « froid » et riche en eau. Cette interprétation ne nous paraît pas entièrement satisfaisante dans le cas qui nous occupe, car elle ne suffit pas à expliquer les importantes variations des teneurs en Na_2O et K_2O.

De même, l'idée, exprimée par bien des auteurs au sujet de l'origine des spilites, que l'enrichissement en alcalins et H_2O s'est produit à partir du milieu ambiant (eau de mer ou de lagunes sursalées) pendant l'épanchement sous-aquatique de la lave, ne nous satisfait pas non plus. D'une part, elle n'explique pas l'enrichissement manifeste en CO_2; d'autre part, au Grand Clot, à côté des spilites en coussins, de formation certainement sous-aquatique, on trouve des laves subaériennes ([3]), dont les caractères pétrographiques et minéralogiques sont identiques.

Il nous semble préférable d'admettre pour l'instant l'hypothèse suivante, déjà proposée par M. Vuagnat ([7]). A partir d'un magma normal, déjà plus ou moins différencié gravitativement, a pris naissance un magma ou une lave « spilitique », de composition chimique éminemment variable suivant son enrichissement plus ou moins prononcé en éléments volatils (CO_2, H_2O, K_2O, Na_2O) et engendrant uniquement des paragenèses de basse température. Les roches épimagmatiques ainsi produites peuvent aller des spilites francs ou albitiques (Na_2O seul) aux spilites orthosiques (K_2O seul) en passant par les orthoalbitophyres (Na_2O et K_2O). Mais il n'est pas interdit de penser que, dans certains cas, à partir des roches basaltiques normales, une fin de cristallisation dans des conditions hydrothermales ait pu transformer les plagioclases en albite + calcite ou albite + orthose, et le verre et les minéraux ferro-magnésiens en chlorite.

Si tel est le cas, on grouperait actuellement sous le nom de spilites des faciès pétrographiques convergents dont l'origine peut être fort diverse.

Les recherches d'ordre expérimental que nous nous proposons d'entreprendre à ce sujet apporteront peut-être une solution à certains de ces problèmes.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
SiO_2.....	48,9	46,60	35,00	45,60	52,05	49,68
Al_2O_3.....	16,4	17,00	12,90	15,00	18,35	16,03
Fe_2O_3.....	8,7	0,67	0,70	6,30	10,07	2,53
FeO......	0,7	5,23	6,20	5,60	0,40	6,05
MgO.....	5,6	1,90	1,40	3,50	0,91	3,71
CaO......	2,6	9,65	17,30	7,40	1,96	2,88
Na_2O.....	4,9	0,02	0,50	1,60	1,39	0,63
K_2O.....	7,3	9,55	7,60	6,40	8,97	10,50
TiO_2.....	1,3	1,12	2,20	0,40	2,24	3,01
P_2O_5.....	0,46	0,30	0,44	0,60	0,94	1,16
MnO.....	0,11	0,12	0,26	0,45	0,16	0,03
H_2O^+.....	2,9 (H₂O⁺ + H₂O⁻)	0,16	5,20	1,10	2,88	2,80
H_2O^-.....		0,11	0,12	1,10	(*)	0,33
CO_2......	0,07	7,85	10,70	5,30	(*)	1,00
TOTAL...	99,94	100,28	100,52	100,35	100,32	100,34
Réf. bibl. :	([1]), p. 201	([2]), p. 32	Ann. nouv., Muséum, Paris	Ann. nouv., J.-L. Tane, Grenoble	([5]), p. 237	([6]), p. 92
p.........	II	II'	II	II	'II	II
q.........	6	'5	6'	4 ([5])	5	5
r.........	1	1	2	1	1'	1
s.........	3	1	1'	'2	2	1'

(*) Analyse sur matériel desséché à 110°.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

([1]) *Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, 1948, p. 189-215.

([2]) *Trav. Lab. Géol. Grenoble*, 34, 1958, p. 33.

([3]) R. MICHEL et J.-L. TANE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2735.

([4]) CL. ALSAC, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1980.

([5]) *Geological expedition to the Lesser Sunda Islands*, IV, Amsterdam, 1942, p. 209-289.

([6]) *Fortschr. Min. Stuttgart*, 35, 1957, p. 89-108.

([7]) *Bull. suisse Min. Pétr.*, 31, 1951, p. 309-322.

(*Laboratoire de Géologie et Minéralogie, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Un système pour le calcul des propositions classiques où la règle de détachement n'est pas valable*. Note (*) de M. **Jean Porte**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans un système logistique particulier, il est facile de démontrer que les thèses sont les mêmes que celles du calcul des propositions, mais les règles de déduction ne sont pas les mêmes. Ceci amène à distinguer deux sortes de « règles dérivées » et deux sortes d' « indépendances » pour les règles de déduction.

Le système logistique **P′** est défini de la façon suivante : Les formules sont les mêmes que celles du système de Frege-Lukasiewicz [ou système **P** dans Church ([1])]. Il y a une infinité d'atomes p_1, p_2, ... et deux connecteurs primitifs : $\neg$ (négation) et $\supset$ (implication). On admet trois schémas d'axiomes $\mathbf{A}_1$, $\mathbf{A}_2$, $\mathbf{A}_3$ et deux règles de déduction $\mathbf{R}_1$ et $\mathbf{R}_2$; dans leur énoncé, les lettres x, y, z représentent des formules quelconques :

$$\mathbf{P}' \begin{cases} \mathbf{A}_1: & \vdash \neg\neg(x \supset (y \supset x)), \\ \mathbf{A}_2: & \vdash \neg\neg((x \supset (y \supset z)) \supset ((x \supset y) \supset (x \supset z))), \\ \mathbf{A}_3: & \vdash \neg\neg((\neg x \supset \neg y) \supset (y \supset x)), \\ \mathbf{R}_1: & \neg\neg x, \quad \neg\neg(x \supset y) \vdash \neg\neg y, \\ \mathbf{R}_2: & \neg\neg x \vdash x. \end{cases}$$

On démontre facilement :

Théorème 1. — **P′** *a les mêmes thèses que* **P**. En effet, les axiomes et les règles de **P′** sont trivialement valables dans **P**. Réciproquement, soit x une thèse de **P** ; on peut, dans **P′**, « imiter » pas-à-pas la déduction de x dans **P** en se servant de $\mathbf{A}_1$, $\mathbf{A}_2$, $\mathbf{A}_3$, $\mathbf{R}_1$; on démontre ainsi $\vdash \neg\neg x$ dans **P′** ; d'où $\vdash x$ dans **P′** par $\mathbf{R}_2$.

Théorème 2. — *Dans* P′ (*comme dans* P), *on a :*

Si $\vdash x$ *et si* $\vdash x \supset y$ *alors* $\vdash y$ (trivial d'après le théorème 1).

Théorème 3. — *Dans* P′ *on n'a pas en général :*

$$x,\ x \supset y \vdash y$$

quelles que soient les formules x *et* y. (Au contraire, dans P, de x et $x \supset y$ on peut toujours déduire y en appliquant la règle de détachement, même si x et $x \supset y$ ne sont pas des thèses.) *Démonstration* : Il suffit de prendre p_1 pour x et p_2 pour y. Les formules p_1, $p_1 \supset p_2$ et p_2 ne sont pas des thèses et ne sont donc pas des conclusions de $\mathbf{R}_2$. Mais on ne peut non plus rien déduire de p_1 ou de $p_1 \supset p_2$, ni par $\mathbf{R}_1$ ni par $\mathbf{R}_2$, car ces règles ne s'appliquent qu'à des prémisses qui commencent par une double négation.

On est ainsi conduit à distinguer deux sortes de « règles dérivées ». Je dirai que la règle de détachement est *thétiquement acceptable* ou T-acceptable — dans P′ (th. 2), mais qu'elle n'y est pas *déductivement acceptable* — ou D-acceptable — (th. 3).

Considérons le système **P″** obtenu en rajoutant à **P′** cette même règle de détachement :

$$\mathbf{R}_3: \quad x,\ x \supset y \vdash y.$$

Quel est le statut de $\mathbf{R}_3$ dans **P″** ? Cette question amène à distinguer deux sortes d' « indépendances » pour les règles. Je dirai que, dans **P″**, $\mathbf{R}_3$ est D-*indépendante* (si on la supprime, on modifie la relation de déductibilité), mais qu'elle n'est pas T-*indépendante* (si on la supprime, on ne modifie pas l'ensemble des thèses).

Toute règle T-indépendante est aussi D-indépendante, mais la réciproque est fausse. Corrélativement, toute règle D-acceptable est aussi T-acceptable, mais la réciproque est fausse.

Un système logistique pour le calcul des propositions satisfaisant aux mêmes conditions que P′ avait déjà été proposé par H. Hiż ([2]); mais la démonstration des théorèmes 1, 2 et 3 y était plus pénible. Par ailleurs Church avait indiqué [([1]), p. 220 et 291 ; Note 468] qu'on peut comprendre « l'indépendance d'une règle » en deux sens différents ([3]). Mais, à ma connaissance, aucun auteur n'avait donné jusqu'ici de définition simple (et purement « syntactique ») des deux sortes « d'indépendances », ni distingué clairement les deux sortes de « règles dérivées ».

(*) Séance du 4 juillet 1960.

([1]) *Introduction to Mathematical Logic*, 1, 1956, § 27.

([2]) H. Hiż, *Amer. Math. Soc.*, 1957 (multicopié), p. 260-262.

([3]) Mc Kinsey (*Amer. J. Math.*, 58, 1936, p. 336-344) démontre la D-indépendance des règles dans un certain système pour le calcul des prédicats du premier ordre. Hilbert et Ackermann (*Grundzüge der theoretischen Logik*, 2e éd., 1938) démontrent de plus la T-indépendance des règles dans le même système. Church (*loc. cit.*, p. 291) remarque la différence.

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Modules simpliciaux sur une algèbre simpliciale.* Note (*) de M. **Joshua Leslie**, présentée par M. René Garnier.

On donne une suite exacte

$$0 \to X^1 \to \mathrm{Ext}^1_{\mathcal{M}}(I(\Gamma), K(\pi, n)) \to X^2 \to X^3 \to X^4$$

et l'on détermine les X^i où $\mathcal{M}$ est la catégorie des modules simpliciaux sur l'algèbre $Z(\Gamma)$, Γ un groupe simplicial (²).

La généralisation au cas où $Z(\Gamma)$ est remplacé par une algèbre libre, simpliciale, augmentée est facile.

Définition 1. — *Un homomorphisme* $\rho : S^1 \to S^2$ (*où* S^1 *et* S^2 *sont des groupes abéliens simpliciaux*) *est dit pseudo-simplicial si* ρ *conserve les degrés, et* $\rho s_i = s_i \rho$, $\rho d_{i+1} = d_{i+1} \rho$ (*mais non nécessairement* $\rho d_0 = d_0 \rho$).

Nous disons qu'un morphisme $f : M_1 \to M_1 \in \mathcal{M}$ est propre s'il se place dans un diagramme commutatif :

$$\begin{array}{ccccccc} 0 \to N & \xrightarrow{a} & M_1 & \xrightarrow{b} & I & \to 0, \\ & & \downarrow f & & \downarrow i_I & \\ 0 \leftarrow C & \xleftarrow{d} & M_2 & \xleftarrow{c} & I & \leftarrow 0, \end{array}$$

où les deux rangs sont exacts et où b et d admettent des relèvements pseudo-simpliciaux (i.e., il existe des homomorphismes pseudo-simpliciaux $\rho_1 : I \to M_1$ et $\rho_2 : C \to M_2$ tels que $b \circ \rho_1 = i_M$ et $d \circ \rho_2 = i_C$).

On voit facilement que ce choix de morphismes propres dans $\mathcal{M}$ définit une structure abélienne au sens de Heller (¹). Nous notons $\mathcal{M}_K$ la catégorie $\mathcal{M}$ avec structure abélienne donnée par la classe K des morphismes propres.

Nous avons le résultat non publié de H. Cartan.

Proposition 1. — *Si l'épimorphisme simplicial* $f : X \to Y$, X *et* Y *étant les groupes abéliens simpliciaux, possède un relèvement pseudo-simplicial* $\rho : Y \to X$ (*tel que* $f\rho = i_Y$), *et si en outre* Y *possède un endomorphisme* S (*augmentant les degrés de* 1) *tel que*

$$S s_i = s_{i+1} S, \quad d_0 S = \textit{identité},$$
$$S d_i = d_{i+1} S \quad \textit{sur les éléments de degré} > 0,$$

alors f possède un relèvement simplicial.

Définition 2. — *L'espace des chemins d'un groupe abélien simplicial* G *est le groupe abélien simplicial tel que* $G^{\#}_n = G_{n+1}$ *et* $d_i : G^{\#}_n \to G^{\#}_{n-1}$ *est par définition* $d_{i+1} : G_{n+1} \to G_n$, $s_i : G^{\#}_n \to G^{\#}_{n+1}$ *est par définition* $s_{i+1} : G_{n+1} \to G_{n+2}$.

Théorème 1. — *Pour chaque objet* $M \in \mathcal{M}_K$ *il existe un épimorphisme propre* $f : P \to M$ *où* P *est projectif dans* $\mathcal{M}_K$.

Démonstration. — On voit aussitôt que $A \otimes_Z M^{\#}$, avec structure de A-module donnée par la multiplication dans A, est projectif dans $\mathcal{M}_K$. $d : A \otimes_Z M^{\#} \to M$ défini comme suit $d(a, m) = a\, d_0^M(m)$, est un épimorphisme propre.

Nous disons qu'un objet $M \in \mathcal{M}_K$ a une A-structure triviale si l'opération de A sur M est telle que $\pi(a, m) = \varepsilon(a).m$ où $\varepsilon : A \to \tilde{Z}$ est l'augmentation.

Lemme 1. — *Si* $A_0 = Z$, $K(\pi, n)$ *a une* A-*structure triviale.*

De ce lemme on déduit immédiatement

Proposition 2. — $\mathrm{Hom}_{\mathcal{M}_K}(X, K(\pi, n) \approx \mathrm{Hom}_{\mathcal{G}} X/I(A).X, K(\pi, n)$ *où* $A_0 = Z$.

On pose $P(X) = X/I(A).X$. Par la proposition 3 et le théorème 2 de ([3]) nous avons

Théorème 2. — *Il existe une suite spectrale aboutissant à* $\mathrm{Ext}^n_{\mathcal{M}_K}(I(\Gamma), K(\pi, n))$ *et dont le terme initial est* $E_2^{p,q}(I(\Gamma)) = \mathrm{Ext}^p_{\mathcal{G}}(L_q P(I(\Gamma), K(\pi, n))$ *où* $\Gamma_0 = \{e\}$.

Par un raisonnement classique de suite spectrale on trouve la suite exacte

$$
\begin{aligned}
0 \to \mathrm{Ext}^1_{\mathcal{G}}(I(\Gamma)/I(\Gamma)^2, K(\pi, n)) &\to \mathrm{Ext}^1_{\mathcal{M}_K}(I(\Gamma), K(\pi, n)) \\
&\to \mathrm{Hom}_{\mathcal{G}}(L_1 P(I(\Gamma)), K(\pi, n)) \\
&\to \mathrm{Ext}^{2}_{\mathcal{G}}(I(\Gamma)/I(\Gamma)^2, K(\pi, n)) \to \mathrm{Ext}^2_{\mathcal{M}}(I(\Gamma), K(\pi, n))
\end{aligned}
$$

$I(\Gamma)_n$ étant libre pour tout n, on a

$$\mathrm{Ext}^1_{\mathcal{M}}(I(\Gamma), K(\pi, n)) \approx \mathrm{Ext}^1_{\mathcal{M}_K}(I(\Gamma), K(\pi, n)).$$

(*) Séance du 27 juin 1960.

([1]) A. Heller, *Ann. Math.*, 68, n° 3, 1958.
([2]) J. Leslie, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2692.
([3]) J. Leslie, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 22.

GÉOMÉTRIE. — *Sur le plongement des espaces projectifs.* Note (*) de M. **Georges Vranceanu**, présentée par M. Paul Montel.

D'après un théorème de Whitney, une variété différentiable X_n peut être plongée dans un espace euclidien E_N, dont le nombre N de dimensions ne dépasse pas $2n$. Parmi les plus simples variétés différentiables, nous avons les espaces projectifs (réels, complexes ou quaternioniques) et l'espace projectif $P_2(x_0, x_1, x_2)$ des octaves de Cayley. Pour ces espaces, on connaît depuis 1898, les formules de plongement de Manoury dans un espace E_N, mais le nombre N de dimensions dépasse en général le double du nombre de dimensions de l'espace. En effet, ce plongement est défini par les formules

$$(1) \qquad y_h = \sqrt{2}\, x_h \bar{x}_h, \qquad y_{hk} = 2 x_h \bar{x}_k \qquad (h < k,\ h,\ k = 0,\ 1,\ \ldots,\ n),$$

où les coordonnées homogènes x_h de l'espace sont respectivement des quantités réelles, complexes, quaternioniques ou des octaves et $\bar{x}_h$ les conjuguées de ces quantités. Les y_h sont donc des quantités réelles tandis que y_{hk} sont respectivement réelles, complexes, quaternioniques ou des octaves et ce sont les composantes réelles de ces quantités qui, associées à y_h, nous donnent les coordonnées de l'espace euclidien E_N de plongement. Nous avons donc pour N respectivement $(n+1)(n+2)/2$, $(n+1)^2$, $(n+1)(2n+1)$, 27 et ces nombres dépassent les doubles de dimensions de nos espaces qui sont $2n$, $4n$, $8n$ et 32, sauf le dernier, et l'avant-dernier pour $n = 2$.

Récemment, James (¹), en utilisant certains résultats de Hopf, a donné un plongement des espaces projectifs dans des espaces euclidiens E_N où N est respectivement égal à $2n$, $4n-1$, $8n-3$ et 24. Ces plongements satisfont donc tous au théorème de Whitney. Mais, tandis que le plongement de Manoury est rationnel, le plongement de James n'est pas rationnel, car il utilise un plongement intermédiaire dans une sphère d'un espace euclidien. Nous allons montrer ici qu'il existe un plongement rationnel dans E_N où N est le même que dans le cas de James. En effet, on peut démontrer le théorème :

Si $x_0, \ldots, x_n$ sont les coordonnées homogènes d'un espace projectif (réel, complexe ou quaternionique) *les formules*

$$(2) \quad z_0 = x_0 \bar{x}_0, \qquad z_r = \sum x_s \bar{x}_t \quad (r = 1, \ldots, 2n-1) \qquad (s + t = r,\ 0 \leqq s \leqq t \leqq n)$$

réalisent un plongement de l'espace projectif dans l'espace euclidien E_N ayant comme coordonnées z_0 et les composantes des z_r.

En effet, on peut toujours supposer que les $x_0, \ldots, x_n$ satisfont à la condition de normalité

$$(3) \qquad x_0 \bar{x}_0 + \ldots + x_n \bar{x}_n = 1.$$

En ajoutant aussi, dans le cas de l'espace projectif complexe ou quaternionique la condition que la première coordonnée x_i non nulle est réelle, ce qui est possible, on peut montrer facilement que *à un point de* E_N *du lieu géométrique* (2) *correspondent seulement deux solutions* x_s *et* $-x_s$, *donc un seul point de l'espace projectif*.

Le plongement (2) est évidemment rationnel comme celui de Manoury et nous avons $N = 1 + (2n - 1)b$ où b est égal respectivement à 1, 2, 4, donc N est égal respectivement aux nombres de James $2n$, $2n-1$, $8n-3$.

On peut observer que plongement de Manoury conduit à la métrique naturelle des espaces projectifs, tandis que celui de James et le plongement (2) n'ont pas cette propriété.

De même, nous allons observer que le plongement (2) est aussi valable pour le plan projectif $P_2(x_0, x_1, x_2)$ des octaves de Cayley quand x_0, x_1, x_2 sont des nombres de la forme $x = \alpha + \beta l$ où α, β sont des quaternions et $l_2 = 1$. En effet, en ce cas, les formules (2) s'écrivent

$$(4) \qquad z_0 = x_0\bar{x}_0, \qquad z_1 = x_0\bar{x}_1, \qquad z_2 = x_0\bar{x}_2 + x_1\bar{x}_1, \qquad z_3 = x_1\bar{x}_2,$$

où $\bar{x} = \bar{\alpha} - \beta l$ et l'on peut supposer en ce cas aussi que la condition de normalité (2) est vérifiée et que la première octave x_i qui n'est pas nulle, est réelle. Les formules (4) réalisent donc un plongement rationnel du plan de Cayley dans l'espace euclidien E_{25} ayant comme coordonnées z_0 et les composantes des octaves z_1, z_2, z_3.

Enfin, en ce qui concerne le fait démontré par James que les espaces P_n projectifs réels et complexes avec n impair, peuvent être plongés dans des espaces euclidiens E_{2n-1} et E_{nn-3}, il semble que ces plongements ne peuvent pas être rationnels.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

[1] I. M. James, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 55, 1959, p. 294.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Champs de vecteurs dans un espace riemannien ou hermitien.* Note (*) de M. **Kentaro Yano**, présentée par M. Joseph Pérès.

Un théorème sur la dérivée de Lie d'un tenseur harmonique par rapport à un vecteur conforme de Killing. Définition et quelques propriétés d'un vecteur géodésique dans un espace riemannien. Vecteurs analytiques dans un espace hermitien.

1. On considère un espace riemannien V_n de dimension n compact, orienté et de classe C^∞, et représente par g_{ji} le tenseur métrique, par $\left\{ {h \atop ji} \right\}$ les symboles de Christoffel, par ∇_j l'opérateur de dérivée covariante par rapport à $\left\{ {h \atop ji} \right\}$, par $K_{kji}{}^h$ le tenseur de courbure, et par K_{ji} le tenseur de Ricci.

Le présent auteur a démontré [1] :

Théorème A. — *La dérivée de Lie d'un tenseur harmonique $w_{i_p i_{p-1} \ldots i_1}$ dans V_n par rapport à un vecteur de Killing v^h s'annule :*

$$\underset{v}{\mathcal{L}} w_{i_p i_{p-1} \ldots i_1} = 0. \tag{1}$$

Ce théorème peut se généraliser de la manière suivante :

Théorème 1. — *La dérivée de Lie d'un tenseur harmonique $w_{i_p i_{p-1} \ldots i_1}$ dans V_n par rapport à un vecteur conforme de Killing s'annule si et seulement si $p = n/2$, n étant pair, ou $\Phi w_{i_p i_{p-1} \ldots i_1}$ est cofermé (où Φ est la fonction qui apparaît dans la définition du vecteur conforme de Killing $\underset{v}{\mathcal{L}} g_{ji} = 2\Phi g_{ji}$* [2]).

. Pour qu'une transformation infinitésimale v^h change une géodésique $\xi^h(s)$ dans V_n en une géodésique et ne change pas le caractère affine de la longueur d'arc s, il faut et il suffit que

$$(\nabla_j \nabla_i v^h + K_{kji}{}^h v^k) \frac{d\xi^j}{ds} \frac{d\xi^i}{ds} = 0. \tag{2}$$

Donc, étant donné un vecteur unitaire λ^h on appelle

$$g^h = (\nabla_j \nabla_i v^h + K_{kji}{}^h v^k) \lambda^j \lambda^i$$

le vecteur d'écart géodésique de λ^h par rapport à v^h.

La moyenne des vecteurs d'écart géodésique de n vecteurs unitaires orthogonaux entre eux par rapport à v^h est donnée par

$$\frac{1}{n} [g^{ji} \nabla_j \nabla_i v^h + K_i{}^h v^i]$$

et indépendante du choix des n vecteurs unitaires orthogonaux entre eux. On appelle vecteur *géodésique* un vecteur v^h qui annule cette moyenne :

$$g^{ji} \nabla_j \nabla_i v^h + K_i{}^h v^i = 0. \tag{4}$$

Pour les vecteurs géodésiques, on peut démontrer les théorèmes suivants :

Théorème 2. — *Pour un vecteur géodésique v^h dans V_n on a*

$$\int K_{ji} v^j v^i \, d\sigma \geqq 0, \tag{5}$$

$d\sigma$ étant l'élément de volume, et si l'égalité se présente dans (5) *le vecteur v^h est parallèle.*

THÉORÈME 3. — *Si, dans V_n, la courbure de Ricci $K_{ji}v^j v^i$ est définie négative, il n'existe pas de vecteur géodésique autre que le vecteur nul et si la courbure de Ricci est non positive, le vecteur géodésique est parallèle* ([3]).

THÉORÈME 4. — *La divergence $\nabla_i v^i$ d'un vecteur géodésique v^h dans un V_n d'Einstein* ($K_{ji} = c g_{ji}$, $c = \text{Cte}$) *est une solution de l'équation*

$$\Delta f = g^{ji}\nabla_j\nabla_i f = -2cf. \tag{6}$$

THÉORÈME 5. — *Si l'équation $\Delta f = -2cf$ n'admet pas de solution autre que la fonction nulle dans un V_n d'Einstein, le vecteur géodésique est un vecteur de Killing.*

THÉORÈME 6. — *Un vecteur géodésique v^h dans un V_n d'Einstein se décompose de la manière suivante :*

$$v^h = p^h + \nabla^h f, \tag{7}$$

où p^h est un vecteur de Killing et f est une solution de $\Delta f = -2cf$. Cette décomposition est unique ([4]).

3. On considère un espace presque hermitien compact M_n et désigne par $F_i{}^h$ le tenseur de structure presque complexe. Alors, on peut démontrer

THÉORÈME 7. — *Pour qu'un vecteur v^h dans M_n soit presque analytique contrevariant, il faut et il suffit que*

$$g^{ji}\nabla_j\nabla_i v^h + K_i{}^h v^i - F_i{}^h\Big(\underset{v}{\mathcal{L}}F^i\Big) - \frac{1}{2}F_{ji}{}^h\Big(\underset{v}{\mathcal{L}}F^{ji}\Big) = 0, \tag{8}$$

où

$$F_{jih} = \nabla_j F_{ih} + \nabla_i F_{hj} + \nabla_h F_{ji}, \qquad F_i = \nabla^j F_{ji}.$$

THÉORÈME 8. — *Pour qu'un vecteur v^h dans un espace presque kählérien compact* ($F_{jih} = 0$, $F_i = 0$) *soit presque analytique contrevariant, il faut et il suffit que*

$$g^{ji}\nabla_j\nabla_i v^h + K_i{}^h v^i = 0, \tag{9}$$

c'est-à-dire que v^h soit un vecteur géodésique.

THÉORÈME 9. — *Si un vecteur conforme de Killing v^h dans M_n satisfait à*

$$F_i{}^h\Big(\underset{v}{\mathcal{L}}F^i\Big) + \frac{1}{2}F_{ji}{}^h\Big(\underset{v}{\mathcal{L}}F^{ji}\Big) = 0, \tag{10}$$

alors, pour $n > 2$, v^h définit un automorphisme de M_n et pour $n = 2$, il est presque analytique contrevariant.

THÉORÈME 10. — *Un vecteur conforme de Killing dans un espace presque kählérien compact à $n(> 2)$ dimension définit un automorphisme de l'espace* ([5]).

(*) Séance du 4 juillet 1960.

([1]) K. YANO, *Ann. Math.*, 55, 1952, p. 38-45.

([2]) *Voir* aussi, S. I. GOLDBERG, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 66, 1960, p. 54-58.

([3]) K. YANO et S. BOCHER, *Curvature and Betti numbers*, 1953.

([4]) Y. MATSUSHIMA et M. J. NAGOYA, 11, 1957, p. 145-150.

([5]) A. LICHNEROWICZ, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3011, S. TACHIBANA, *Tôhoku Math. J.*, 11, 1959, p. 247-265 ; S. I. GOLDBERG, *loc. cit.*

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Détermination de la fonction de transfert d'un servomécanisme.* Note (*) de M. **Bernard Faury**, présentée par M. Joseph Pérès.

Description d'une méthode pratique pour la détermination de la fonction de transfert d'un asservissement dont on connaît le schéma fonctionnel.

1. *Matrice de transfert.* — Le schéma fonctionnel d'un servomécanisme peut être représenté par une matrice de connexion qui traduit les équations du servomécanisme aux différents nœuds.

J. Kuntzmann ([1]) démontre que pour un servomécanisme déterminé, dont les entrées et les transmittances sont traitées comme des indéterminées, la matrice de connexion est carrée et non singulière.

La forme générale $AX = E$ s'écrit pour le schéma proposé :

$$\begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 & -D & 0 & 0 \\ -A & 1 & 0 & 0 & -E & 0 \\ 0 & -B & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -B & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -C & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -C & 0 & 1 \end{Vmatrix} \times \begin{Vmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ S \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} E \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{Vmatrix}.$$

La fonction de transfert du servomécanisme par rapport à une entrée E_i est obtenue en résolvant ce système d'équations linéaires

$$\text{F. T.} = \frac{S}{E_i} = \frac{|A_i|}{A}.$$

A_i est déduit de A en remplaçant dans ce déterminant la colonne sortie par la colonne entrée par rapport à laquelle nous voulons connaître la fonction de transfert.

2. *Fonction de transfert.* — En reprenant « la méthode des polygones » utilisée par M. Gouarne ([2]) pour la résolution de certains systèmes d'équations linéaires très creux, nous constatons que le schéma du servomécanisme nous permet d'écrire directement les termes des déterminants A_i et A. Les termes polygonaux non nuls du déterminant A sont représentés par les boucles fermées et orientées du graphe.

La méthode que nous proposons pour écrire la fonction de transfert est la suivante :

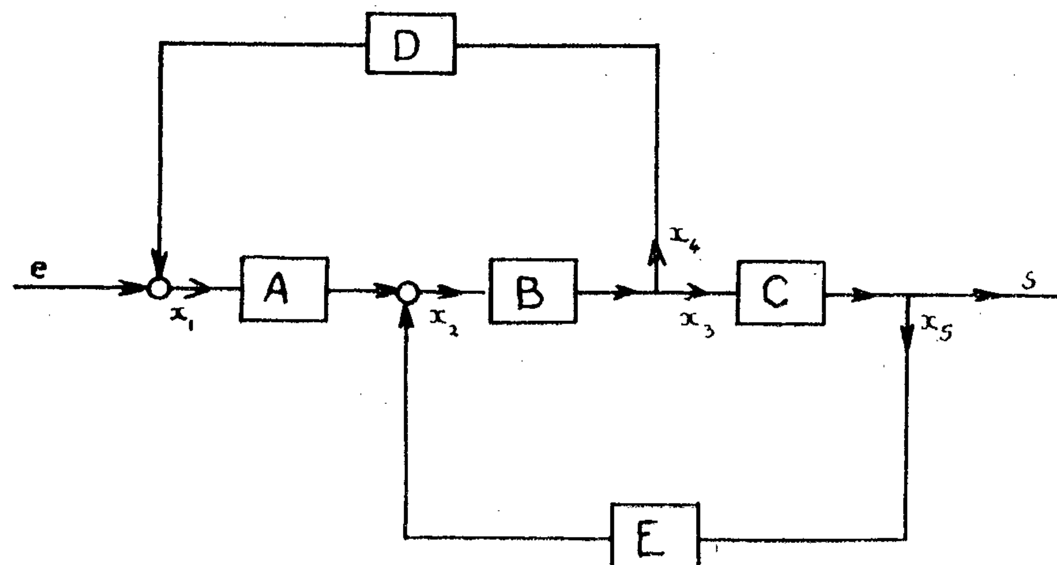
Tout d'abord, tous les nœuds soustracteurs seront transformés en nœuds additionneurs par introduction du signe moins devant la transmittance intéressée.

La valeur du déterminant A sera la somme des termes suivants :

a. Terme *un*,

b. Termes associés à une boucle fermée et orientée : pour chaque boucle on fait le produit des transmittances, produit qu'on affecte du signe moins.

c. Le produit de deux ou plusieurs termes relatifs à des boucles indépendantes.



Pour le déterminant A_i nous appliquerons la même règle à condition :

a. De réaliser un bouclage sortie-entrée avec la transmittance moins *un*.

b. De supprimer le terme *un*.

c. Seuls les termes associés à une boucle sortie-entrée figureront parmi les termes de A_i.

Application à l'exemple proposé :

$$\frac{S}{E} = \frac{ABC}{1 - ABD - BCE}.$$

Ce procédé permet d'obtenir rapidement la fonction de transfert de systèmes bouclés compliqués.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) Article à paraître dans la revue *Automatisme* (Dunod).

(2) R. Gouarne, *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1956.

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Les solutions algébriques des systèmes d'équations différentielles du deuxième ordre, couplées non linéairement par des polynomes à coefficients constants.* Note (*) de M. **Jean Valat**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous proposons diverses méthodes de recherche de résultats explicites, d'ailleurs valables pour d'autres systèmes. Nous sommes ainsi amené à considérer les solutions $x(t)$, $y(t)$ telles que la courbe $f(x, y) = 0$ soit algébrique. Ces solutions n'existent que pour certaines valeurs des coefficients et des conditions initiales, que la courbe $f(x, y) = 0$ soit uniformisée par des fonctions elliptiques ou par des fonctions fuchsiennes-kleinéennes.

1. Pour des raisons de simplicité, nous nous limitons aux systèmes : $x'' = X(x, y)$; $y'' = Y(x, y)$, où X et Y sont des polynomes en x et y à coefficients constants du troisième degré au plus. Mais les méthodes indiquées s'appliquent à d'autres systèmes.

2. Nous commençons par étudier les cas où le système se ramène à une équation différentielle complexe : $z'' = \Pi(z = x + iy)$ intégrable par des fonctions connues et tabulées. C'est le cas des équations génératrices

$$z' + z^2 + 1 = 0; \quad z' + z^2 - 1 = 0; \quad z'^2 = 4z^3 - g_2 z - g_3;$$
$$z'^2 = (1 - z^2)(1 - mz^2);$$

qui admettent

$$z = \operatorname{cotg}\theta; \quad z = \operatorname{th}\theta; \quad z = p(\theta; g_2; g_3); \quad z = \operatorname{sn}(\theta; m)$$

avec

$$\theta = t - t_0 + i\tau \qquad (t_0, \tau, \text{ constantes}).$$

En appliquant les formules d'addition des fonctions, nous obtenons les solutions paramétriques $x(t)$, $y(t)$. Ces solutions ne peuvent être générales, le nombre de paramètres indépendants n'étant pas suffisant. En outre, les coefficients des polynomes ne peuvent être quelconques et les conditions initiales non plus. D'autres systèmes s'obtiennent en changeant y en iy. Dans les cas sus indiqués les courbes $f(x, y) = 0$ sont algébriques.

3. Ces résultats et le fait qu'entre deux fonctions elliptiques de mêmes périodes existe une relation algébrique, nous amène à essayer de trouver les fonctions elliptiques les plus générales, qui puissent répondre à un système du genre du paragraphe 1. Ces fonctions sont de la forme $x_i = R_i(p) + p' S_i(p)$, où p et p' sont la fonction de Weierstrass et sa dérivée et les R_i, S_i des fonctions rationnelles de p. Cette recherche nécessite une analyse dimensionnelle, les puissances les plus élevées et les plus basses des polynomes des numérateurs et dénominateurs des R_i et S_i devant être liées pour pouvoir répondre aux systèmes que nous envisageons. Une telle méthode conduit à une algébrisation du système différentiel, celui-ci se transformant en un système d'équations algébriques non linéaires, ayant pour inconnues les coefficients entrant dans les R_i

et S_i. La particularité essentielle de ce système (dont la discussion est pénible) est de posséder beaucoup plus d'équations que d'inconnues. Une solution sera donc en général impossible, à moins d'imposer certaines relations entre les coefficients. Exemple :

$$x'' + ax = \varepsilon_1 x^2 + \varepsilon_2 y^2, \qquad y'' + by = \delta xy$$

admet

$$x = \frac{b}{\delta} + \left(\frac{-3g_2}{\delta}\right)\frac{1}{p} + \left(\frac{-6g_3}{\delta}\right)\frac{1}{p^2}, \qquad y = \pm\left(\frac{6}{\delta}\right)\left(\sqrt{\left(\frac{\varepsilon_1 - \delta}{\varepsilon_2}\right)g_3}\right)\frac{p'}{p^2}.$$

Cette solution issue de 24 équations algébriques non linéaires à 12 inconnues, n'étant toutefois valable (le cas $a = b$; $\delta = 2\varepsilon_1$ mis à part) que pour a, b, ε_1, ε_2, δ liés par

$$3b(b\varepsilon_1 - a\delta)(2\varepsilon_1 - \delta)^2 + \delta(a\delta - 2b\varepsilon_1)^2 = 0,$$

g_2 et g_3 étant donnés par

$$18(2\varepsilon_1 - \delta)^2 g_2 = (a\delta - 2b\varepsilon_1)^2 \qquad \text{et} \qquad 24(2\varepsilon_1 - \delta)g_3 = -(a\delta - 2b\varepsilon_1).$$

4. Nous recherchons maintenant des intégrales premières. Les coefficients des polynomes X et Y étant supposés quelconques, les équations canoniques habituelles ne sont plus valables. Mais le système peut toutefois s'écrire

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial q'_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = \varpi_i$$

soit

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \qquad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} + \varpi_i; \qquad \frac{dH}{dt} = \sum \varpi_i \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial H}{\partial t},$$

H étant choisi pour obtenir les ϖ_i les plus simples possibles. Dans le cas des systèmes considérés $\partial H/\partial t = 0$. S'il est possible d'intégrer les $\varpi_i\, dq_i$, nous obtenons une intégrale première : $H - \int \varpi_i\, dq_i =$ Cte. Exemple :

$$x'' + \alpha x = \gamma x^3 + \mu x y^2, \qquad y'' + \beta y = \delta y^3 + \nu y x^2$$

admet

$$2[\nu x'^2 + \mu y'^2] + 2[\alpha\nu x^2 + \beta\mu y^2] - [\nu\gamma x^4 + 2\mu\nu x^2 y^2 + \mu\delta y^4] = \text{Cte}.$$

Les conditions d'intégration se trouvent en posant $u = dx/dt$, $v = dy/dt$ et en considérant les termes différentiels intervenant aux coefficients près, comme parties complémentaires d'une différentielle totale. Nous obtenons ainsi un système de huit équations linéaires à 12 inconnues, qui s'expriment finalement en fonction de différentielles totales. Mais dans le cas général les coefficients ne peuvent évidemment être quelconques.

5. Recherchons dans quel cas, la courbe $f(x, y; n) = 0$ est algébrique de degré n, en supposant connue une intégrale première (I. P.) $Ax'^2 + By'^2 = F(x, y; p+1)$, où F est un polynome de degré $p+1$, p étant le degré le plus élevé de X et Y. En dérivant f une fois et en combinant avec l'I. P. nous obtenons x'^2 ; $y'x'$; y'^2. En portant ces valeurs et celles de $x'' = X$;

$y'' = Y$ dans la dérivée seconde de f, nous obtenons une nouvelle relation algébrique en x et y, qui est donc une identité de degré $(3n - 3 + p)$. Nous avons $(1/2)n(n+3)$ coefficients indépendants à déterminer par

$$\frac{1}{2}(3n+p-1)(3n+p-2)$$

relations algébriques non linéaires. Nous ne pouvons donc $(p > 0)$ trouver de courbes algébriques, sans imposer certaines relations aux coefficients. Dans la mesure où l'on connaît une I. P. les résultats du paragraphe 3 sont donc étendus, des fonctions elliptiques aux fonctions fuchsiennes-kleinéennes.

6. Dans le cas le plus général, les coordonnées paramétriques x et y de la courbe algébrique $f(x, y; n) = 0$ sont des fonctions fuchsiennes-kleinéennes qui restent invariantes pour une substitution $(z; (z K = (az+b)/(cz+d))$ d'un groupe fuchsien-kleinéen $(ad - bc = 1)$ de la variable complexe z. Mais le système, par contre, se transforme en un nouveau système qui, combiné avec l'ancien, nous donne

$$2c(cz+d)^3 x' = [1-(cz+d)^4]X,$$
$$2c(cz+d)^3 y' = [1-(cz+d)^4]Y.$$

Le cas $c = 0$; $d^4 = 1$ correspond au cas des fonctions elliptiques. Dans le cas général, x, y, x', y' restent liés par l'intégrale première : $x'Y = y'X$; en particulier les conditions initiales ne peuvent être absolument quelconques.

Dérivons maintenant $f = 0$ et remplaçons x' et y' par les valeurs trouvées plus haut. Nous obtenons une relation algébrique de degré $(n+p-1)$: $f'_x X + f'_y Y = 0$; qui est une identité. Par suite, nous avons $(1/2)n(n+3)$ coefficients indépendants à déterminer par un système de $(1/2)(n+p)(n+p+1)$ équations dont le nombre est surabondant $[n(2p-2) + \ldots + p(p+1) > 0]$.

7. Par suite, quel que soit le genre de la courbe algébrique $f(x, y) = 0$, ni les coefficients des polynomes X, Y, ni les conditions initiales ne peuvent être quelconques.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

AÉRODYNAMIQUE. — *Action d'un jet transversal à un écoulement supersonique.* Note (*) de M. **Gérard Dupuichs**, présentée par M. Joseph Pérès.

La déviation d'un écoulement par jets auxiliaires transversaux a fait l'objet d'études antérieures importantes dans les domaines subsonique et transsonique [1], qui ont conduit à une technique particulière et à diverses réalisations sur turbo-réacteurs. Les résultats d'essais en soufflerie que nous allons exposer résument un aspect des études réalisées depuis 1958 par Jean Bertin pour l'obtention d'effets directionnels importants sur des écoulements largement supersoniques.

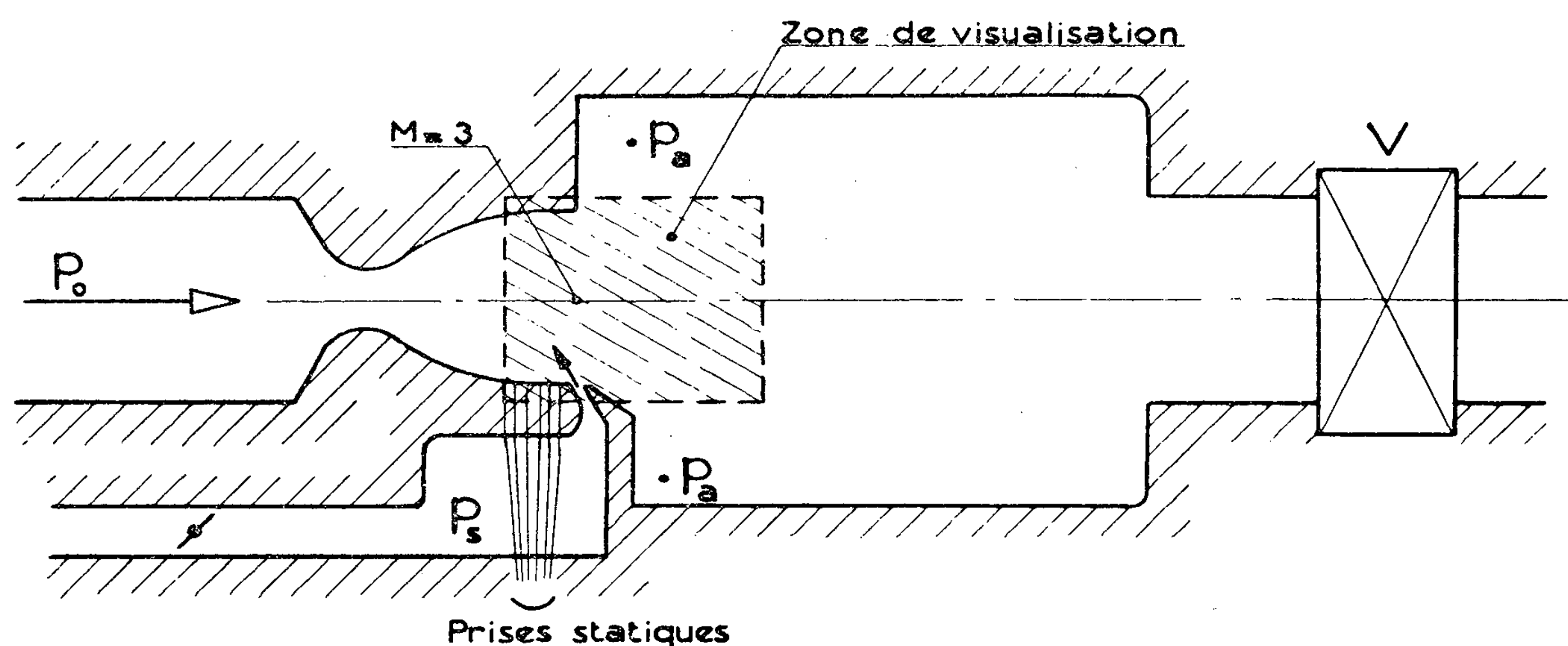


Fig. 1.

Cette Note sera consacrée à la description du phénomène d'interception d'un écoulement supersonique par un jet transversal sonique; le schéma aérodynamique obtenu résulte des observations diverses qui ont été faites à l'aide d'une installation de soufflerie à retour au Centre d'Essais des Propulseurs de Saclay.

La veine d'essais, bidimensionnelle, comporte une tuyère de Laval à divergent évolutif, donnant un écoulement sensiblement parallèle et uniforme à Mach 3 dans le plan de sortie. Le jet auxiliaire est injecté à l'extrémité de cette paroi par une fente d'épaisseur et d'inclinaison variables. L'écoulement principal débouche dans une capacité où la pression peut être ajustée au moyen d'une vanne placée en amont des extracteurs, simulant ainsi des conditions d'adaptation variables pour la tuyère.

Outre les pressions traduisant le fonctionnement de la soufflerie, le régime d'adaptation de la tuyère et les caractéristiques de la source auxiliaire, les paramètres suivants sont explorés systématiquement :

1° pression statique à la paroi en amont du soufflage;

2° pression d'arrêt dans la zone perturbée, à l'aide d'une sonde aplatie dont le déplacement vertical est assuré par une vis micrométrique.

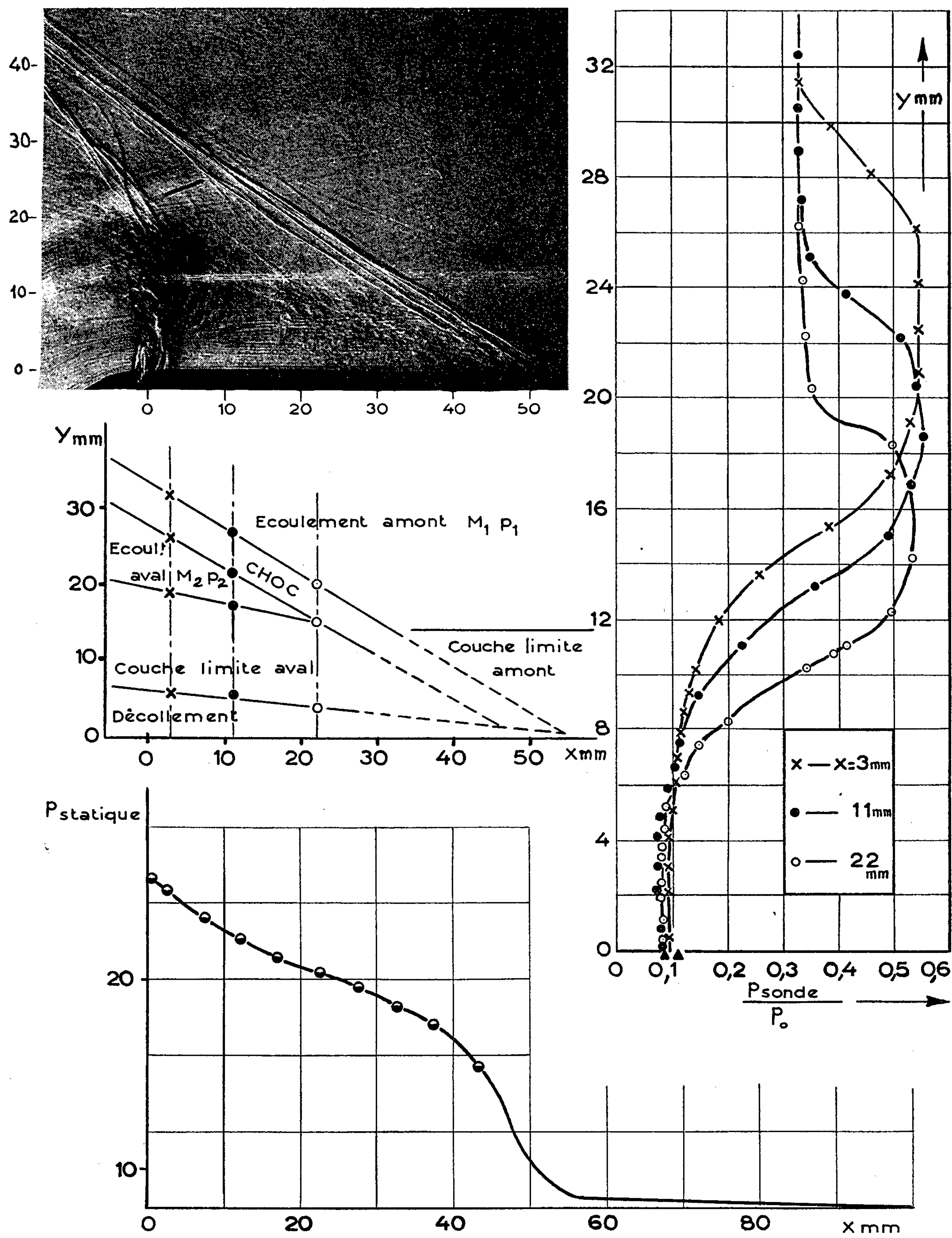


Fig. 2.

Schéma de la zone d'interaction déduit des relevés de pression.

Dans la partie subsonique, la pression lue à la sonde est égale à la pression d'arrêt locale; dans la partie supersonique, les relations du choc normal donnent

$$\frac{P_{\text{statique}}}{P_{\text{sonde}}} = \left(\frac{\gamma + 1}{2} M^2\right)^{-\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \left(\frac{2\gamma M^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1}\right)^{\frac{1}{\gamma - 1}} \qquad \text{d'où M.}$$

D'autre part, la zone intéressante est visualisée par ombroscopie.

Nous avons réuni sur la planche ci-contre pour un cas d'essai :

— une photographie de la configuration de choc observée;

— le schéma d'écoulement déduit des courbes de pression d'arrêt;

— l'évolution de la pression statique à la paroi.

Il apparaît sur ces résultats que l'action du jet transversal se traduit en amont par la formation d'un choc en λ et un décollement de la couche limite turbulente. D'autre part, l'évolution de la pression statique à la paroi montre que l'interaction entre le choc oblique et la couche limite est ici perturbée par la présence en aval du jet auxiliaire; la pression statique remonte au-delà de la valeur p_2 donnée par le rapport de compression du choc et sa variation indique la présence de courants de retour.

Pour une abscisse donnée, cinq zones apparaissent en général lors de l'exploration de la pression d'arrêt suivant la normale à la paroi :

1° un décollement où $p_{\text{sonde}} = p_{\text{statique}}$;

2° la couche limite où p_{sonde} croît rapidement;

3° l'écoulement « sain » en aval du choc dans lequel p_{sonde} garde une valeur constante;

4° la traversée du choc oblique, « épaissi » en apparence par la présence même de la sonde et de la couche limite qu'elle engendre : p_{sonde} décroît brusquement;

5° l'écoulement « sain » amont où p_{sonde} reste constant :

$$p'_{i1} < p'_{i2} \qquad (M_1 > M_2).$$

Les ordonnées des limites de ces différentes zones permettent de tracer le schéma de l'écoulement qui coïncide sensiblement avec la photographie d'ombres. Enfin, l'intégrale des surpressions à la paroi en aval du choc ajoutée à la composante latérale de la poussée initiale du jet auxiliaire fournit la valeur de l'effort transversal et sert de base à l'étude des performances du procédé.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) J. BERTIN et M. KADOSCH, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 623 et 1912.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur les deux variétés d'étoiles* RR Lyræ « *libres* » *du type a.* Note (*) de M. **François Spite**, présentée par M. André Danjon.

L'hétérogénéité des variables *RR Lyræ* « libres » (situées hors des amas) a déjà été reconnue notamment par G. Münch et L. R. Terrazas (1946), B. V. Kukarkin et P. N. Holopov (1949), W. Iwanowska (1953), E. D. Pavlovskaja (1953) [1], P. P. Parenago (1955), P. Notni (1957), N. E. Kuročkin (1958, 1959), G. W. Preston (1959) [2], etc. Considérant des ensembles formés tantôt de *RRa* et de *RRc*, tantôt de *RRa* seules, ces auteurs ont essayé de séparer chacun de ces ensembles en deux variétés dont l'une (I) se comporterait comme un sous-système « intermédiaire » et l'autre (II) comme un sous-système « sphérique ».

Or, il suffit de comparer les séparations proposées par divers auteurs pour constater qu'il existe entre eux de très nombreux désaccords. Ces désaccords ne sont pas toujours imputables aux erreurs d'observation et pourraient se produire même dans le cas de mesures parfaites.

On sait, en effet, que généralement les sous-systèmes s'entre-pénètrent dans l'espace géométrique comme dans l'espace des vitesses, et sont caractérisés, les uns et les autres, par des distributions continues d'une extension théoriquement infinie. D'où l'impossibilité de définir des limites de variation des paramètres cinématiques et spatiaux qui seraient propres à chaque sous-système.

Cependant, quand l'échantillon du mélange ne comporte qu'un nombre fini et relativement petit d'objets, dont les distributions sont de dispersions très différentes, par rapport à un paramètre p, la variété I, dont la dispersion est la plus faible, fera totalement défaut pour les valeurs de p qui correspondent à la « queue » de la distribution de cette variété.

Malheureusement, la manière dont on applique le plus souvent cette remarque laisse beaucoup à désirer. Trop d'auteurs n'envisagent qu'un seul paramètre à la fois. Dans ce cas, le choix de la valeur critique du paramètre reste arbitraire. De plus, il ne suffit pas d'extraire du mélange quelques objets de la variété II pour opérer une séparation *complète* des deux constituants. Les contradictions que nous venons de signaler proviennent le plus souvent d'une terminologie défectueuse et d'un manque de rigueur logique, qui tend à présenter comme purs des « groupes à un paramètre » dont l'un n'est formé que des représentants extrêmes de la variété II, tandis que l'autre est encore un mélange constitué d'objets appartenant aux variétés I et II.

Le triage des variétés se simplifie considérablement quand on peut s'appuyer sur une différence de propriétés *physiques* des objets à séparer.

C'est ainsi qu'on arrive à séparer aisément les céphéides I et II grâce à la différence de forme de leurs courbes de lumière. Or, on connaît au moins une propriété physique qui distingue entre elles les deux variétés de *RRa* : la différence ΔS des types spectraux définis respectivement par l'intensité des raies d'Hydrogène et celle des raies de Ca^+ (²).

Comme pour l'ensemble des *RRa*, ΔS prend, dans l'échelle de Preston, toutes les valeurs entières qui se trouvent être 0, 1, 2, ..., 10, il faut déterminer le domaine de variation de ΔS de chacune des deux variétés présumées. Encore faut-il s'assurer que ces domaines ne se recouvrent pas, avant de songer à utiliser le ΔS comme critère de classement.

Preston a essayé de déterminer le domaine caractéristique de ce paramètre, après avoir trouvé le ΔS pour 129 *RR Lyræ*, en utilisant diverses corrélations et plus particulièrement celle entre le ΔS et la période. Cela

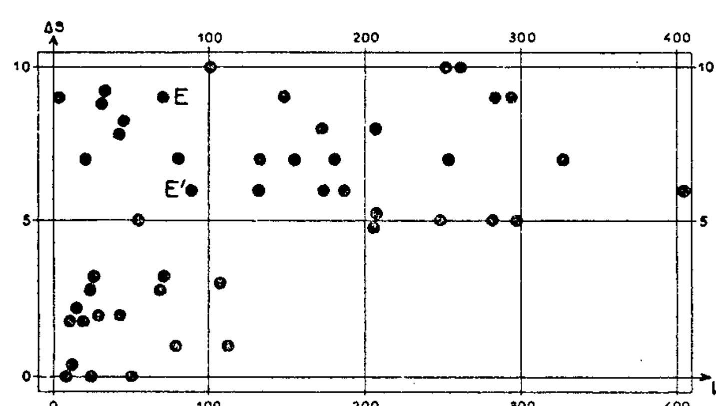


Fig. 1.

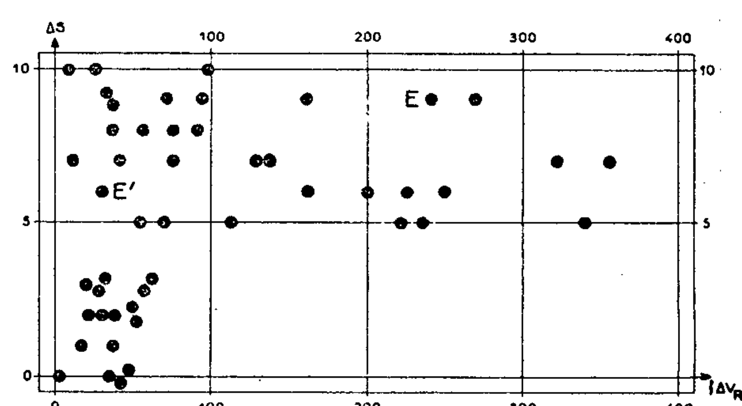


Fig. 2.

lui a permis de séparer ses données en deux groupes, l'un à $\Delta S < 3$ et l'autre à $\Delta S > 4$. Il passe en revue diverses propriétés de ces deux groupes, en *suggérant* leur appartenance respective aux variétés I et II, mais sans établir cette propriété de manière nette. Il conclut d'ailleurs, en définitive, au caractère « arbitraire » de sa séparation et affirme (*loc. cit.*, p. 537) qu'elle ne représente pas une division « imposée par la nature ».

Or, en construisant les diagrammes de corrélation entre le ΔS et les différences $\Delta \vec{V}$ ($\Delta V_\odot$, ΔV_R, ΔV_Z), entre la vitesse « absolue » des *RR Lyræ* et celle du Soleil, d'après les données de Pavlovskaja (¹) (*fig.* 1, 2, et 3), ainsi que la corrélation de la figure 4, et en procédant comme suit, on arrive à déterminer la valeur critique du ΔS d'une manière qui n'a rien d'arbitraire.

En effet, la figure 1 montre que pour les valeurs de $\Delta V_\odot > 120$, il n'y a plus aucune étoile de $\Delta S < 4$. Nous sommes donc bien en présence du cas de deux distributions à dispersions très différentes, ce qui nous permet d'affirmer que les étoiles pour lesquelles $\Delta V_\odot > 120$, sont toutes de la variété II (sphérique). Or, toujours sur la figure 1, on voit que toutes ces étoiles possèdent un ΔS *compris entre* 5 *et* 10. *Cette propriété est donc caractéristique de la variété II.* Cette constatation est corroborée par les trois autres diagrammes. (Vu l'imprécision du ΔS, nous écartons les deux étoiles dont le $\Delta S = 4$.)

Nous prendrons garde cependant à ne pas commettre l'erreur classique qui consisterait à affirmer, dès cette étape de notre analyse, que le domaine de variation du ΔS de la variété I est compris dans l'intervalle complémentaire 0-4. C'est ce qu'il nous reste encore *à démontrer*.

Considérons, en effet, pour fixer les idées, l'étoile E (*VY Ser*) dont le ΔS vaut 9, et dont le ΔV_{Θ} vaut 70. Elle pourrait, par sa position sur la figure 1 ou la figure 4, appartenir aussi bien à la variété I qu'à la variété II. Mais comme, pour cette même étoile, $\Delta V_R = 242$, la figure 2 montre, sans aucune ambiguïté, qu'elle appartient à la variété II. De même, l'étoile E′ (*XZ Cyg*) ($\Delta S = 6$), qui, d'après les figures 1, 2 ou 4 pourrait appartenir indifféremment aux variétés I et II, est à son tour rejetée dans II par la valeur $\Delta V_Z = 218$ (*fig.* 3). En procédant ainsi successivement pour

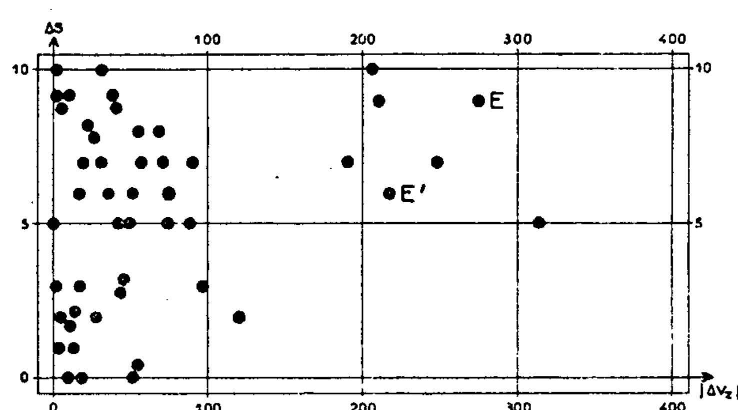


Fig. 3.

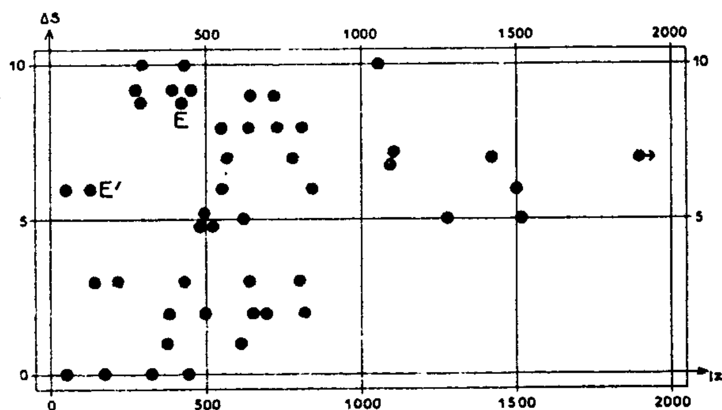


Fig. 4.

chacune des 32 étoiles dont le ΔS est > 4 (nous en avons omis l'identification pour simplifier les figures), on constate qu'elles font toutes partie de la variété II, à l'exception de *trois* d'entre elles. Ce nombre représente exactement le nombre d'étoiles de la variété II que des considérations probabilistes assignent au domaine où nous les trouvons, compte tenu de la dispersion des différents paramètres de la variété II.

En faisant abstraction de ce résidu, irréductible avec les données dont nous disposons, nous pouvons considérer comme définitivement établi que *le* ΔS *de la variété I est nécessairement compris entre* 0 *et* 4.

Il va de soi que, contrairement à ce qui se passe pour le ΔS, les limites cinématiques et spatiales mises en évidence par les figures 1 à 4 ne sont valables que pour l'échantillon étudié.

On voit que notre méthode consiste, d'une manière générale, à nous placer dans l'espace à *n* dimensions, correspondant à l'ensemble de nos paramètres, et à rejeter dans la variété II, à laquelle sa forte dispersion confère une très grande extension, toutes les étoiles situées en dehors du volume *fermé* que sa faible dispersion assigne aux points représentatifs de la variété I. Nous pensons qu'il est possible d'appliquer à d'autres groupes stellaires cette méthode générale.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) E. D. Pavlovskaja, *Peremennye Zvezdy*, 9, 1953, p. 349.

(2) G. W. Preston, *Ap. J.*, 130, 1959, p. 507.

RELATIVITÉ. — *Sur l'invariance projective d'une généralisation de la théorie du champ unifié asymétrique.* Note (*) de M. **Nguyen Phong Chau**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Étant donnée une connexion $\Gamma^{\rho}_{\alpha\beta}$ quelconque (que nous supposons d'abord de torsion $\Gamma_{\rho} \neq 0$) on peut définir le transport par parallélisme d'un vecteur V^{α} le long d'une courbe C quelconques par l'une ou l'autre des deux relations

$$(1) \qquad \delta V^{\rho} = -\Gamma^{\rho}_{\alpha\beta} V^{\alpha} \delta x^{\beta}, \qquad \delta V^{\rho} = -\tilde{\Gamma}^{\rho}_{\alpha\beta} V^{\alpha} \delta x^{\beta}, \qquad \tilde{\Gamma}^{\rho}_{\alpha\beta} \equiv \Gamma^{\rho}_{\beta\alpha}.$$

Il est bien connu que les connexions $\Gamma^{\rho}_{\alpha\beta} + \delta^{\rho}_{\alpha} \Lambda_{\beta}$ et $\tilde{\Gamma}^{\rho}_{\alpha\beta} + \delta^{\rho}_{\alpha} \Lambda_{\beta}$, Λ_{β} un vecteur quelconque, définissent le même parallélisme que $\Gamma^{\rho}_{\alpha\beta}$ et $\tilde{\Gamma}^{\rho}_{\alpha\beta}$ respectivement, par rapport à toute courbe C pour tout vecteur V^{α}.

Aux transformations

$$(2) \qquad (a) \quad \Gamma^{\rho}_{\alpha\beta} \to \Gamma^{\rho}_{\alpha\beta} + \delta^{\rho}_{\alpha} \Lambda_{\beta}, \qquad (b) \quad \Gamma^{\rho}_{\alpha\beta} \to \Gamma^{\rho}_{\alpha\beta} + \delta^{\rho}_{\beta} \Lambda_{\alpha},$$

on donne le nom de transformation projective. Si $\Lambda_{\alpha} = \Lambda_{,\alpha}$ (2) reçoit le nom de transformation Λ. Toute quantité invariante par rapport à une transformation projective (transformation Λ) sera appelée invariant projectif (invariant Λ). Par contractions de (2 *a*) et de (2 *b*)

$$(3) \qquad (a) \quad \Gamma_{\alpha} \to \Gamma_{\alpha} - \frac{3}{2} \Lambda_{\alpha}, \qquad (b) \quad \Gamma_{\alpha} \to \Gamma_{\alpha} + \frac{3}{2} \Lambda_{\alpha},$$

on déduit que les deux connexions $\Gamma^{\rho}_{\alpha\beta} + 2/3\, \delta^{\rho}_{\alpha} \Gamma_{\beta}$ et $\Gamma^{\rho}_{\alpha\beta} - 2/3\, \delta^{\rho}_{\beta} \Gamma_{\alpha}$ de torsions nulles sont des invariants projectifs.

2. La connexion $\Gamma^{\rho}_{\alpha\beta}$ ($\Gamma_{\rho} \neq 0$) étant donnée, considérons la famille des connexions de torsion nulle :

$$(4) \qquad L^{\rho}_{\alpha\beta} = \Gamma^{\rho}_{\alpha\beta} + \left(\frac{1}{3} + \frac{m}{2}\right) \delta^{\rho}_{\alpha} \Gamma_{\beta} + \left(-\frac{1}{3} + \frac{m}{2}\right) \delta^{\rho}_{\beta} \Gamma_{\alpha},$$

utilisant (2) et (3) on déduit que $L^{\rho}_{\alpha\beta}$ se transforme comme suit

$$(5) \qquad \begin{cases} (a) \quad L^{\rho}_{\alpha\beta} \to L^{\rho}_{\alpha\beta} + \left(\frac{1}{2} - \frac{3m}{4}\right)(\delta^{\rho}_{\alpha} \Lambda_{\beta} + \delta^{\rho}_{\beta} \Lambda_{\alpha}), \\ (b) \quad L^{\rho}_{\alpha\beta} \to L^{\rho}_{\alpha\beta} + \left(\frac{1}{2} + \frac{3m}{4}\right)(\delta^{\rho}_{\alpha} \Lambda_{\beta} + \delta^{\rho}_{\beta} \Lambda_{\alpha}). \end{cases}$$

Ainsi pour $L^{\rho}_{\alpha\beta}$, (5 *a*) et (5 *b*) qui se confondent, donnent encore une connexion de torsion nulle. Inversement à $L^{\rho}_{\alpha\beta}$ ($L_{\rho} = 0$) donnée, qui se transforme suivant (5) on peut associer deux $\Gamma^{\rho}_{\alpha\beta}$, soit

$$\Gamma^{\rho}_{\alpha\beta} + \frac{2}{3} \delta^{\rho}_{\alpha} \Gamma_{\beta} = L^{\rho}_{\alpha\beta} \qquad \text{et} \qquad \Gamma^{\rho}_{\alpha\beta} - \frac{2}{3} \delta^{\rho}_{\beta} \Gamma_{\alpha} = \Gamma^{\rho}_{\alpha\beta}.$$

qui se transforment suivant (2). Nous prenons (5) pour transformation projective des connexions de torsion nulle.

3. On sait que les autoparallèles d'un espace à connexion affine sont définies par

$$\frac{d^2x^\rho}{dt^2}+\Gamma^\rho_{\alpha\beta}\frac{dx^\alpha}{dt}\frac{dx^\beta}{dt}=\frac{d}{dt}\left(\operatorname{Log}\frac{ds}{dt}\right)\frac{dx^\rho}{dt}, \tag{6}$$

s étant le paramètre affine défini à une transformation linéaire à coefficients constants près. (6) peut s'écrire

$$\frac{d^2x^\rho}{dt^2}+\left[\Gamma^\rho_{\underline{\alpha\beta}}+\frac{1}{2}\delta^\rho_\alpha(\operatorname{Log}\Omega),\beta+\frac{1}{2}\delta^\rho_\beta(\operatorname{Log}\Omega),\alpha\right]\frac{dx^\alpha}{dt}\frac{dx^\beta}{dt}=\frac{d}{dt}\left(\operatorname{Log}\frac{\Omega\,ds}{dt}\right)\frac{dx^\rho}{dt}, \tag{7}$$

ce qui montre que la transformation Λ n'est autre que la transformation de jauge affectant le paramètre affine s.

4. Il est bien connu que les équations unitaires d'Einstein (système faible) qui ne font intervenir que la connexion invariante $\Gamma^\rho_{\alpha\beta}+2/3\,\delta^\rho_\alpha\Gamma_\beta$ sont invariantes par rapport aux transformations projectives. Mais si l'on prend

$$W_{\alpha\beta}-\frac{2}{3}(\partial_\alpha\Gamma_\beta-\partial_\beta\Gamma_\alpha)=0 \tag{8}$$

sans imposer $\Gamma_\rho=0$, il y a invariance seulement par rapport aux transformations Λ.

5. Considérons maintenant une généralisation de la théorie d'Einstein où les équations sont déduites d'un principe variationnel

$$\delta\int\mathfrak{A}\,d\tau=0,\qquad \mathfrak{A}=K_{\alpha\beta}\,\mathfrak{g}^{\alpha\beta};$$

$$K_{\alpha\beta}=aR_{\alpha\beta}+a'R_{\beta\alpha}+b'\tilde{R}_{\alpha\beta}+b\tilde{R}_{\beta\alpha}+cP_{\alpha\beta}+d\tilde{P}_{\alpha\beta}+e\Gamma_\alpha\Gamma_\beta. \tag{9}$$

En fonction de $L^\rho_{\alpha\beta}$ définie par (4) avec

$$\frac{m}{2}(a+b+a'+b')=\frac{1}{3}(a-b+a'-b'), \tag{10}$$

$$\begin{aligned}K_{\alpha\beta}=\;&(a+b)W_{\alpha\beta}+(a'+b')W_{\beta\alpha}\\&+(c+d+b-b')Q_{\alpha\beta}+q\Gamma_\alpha\Gamma_\beta+p(\partial_\alpha\Gamma_\beta-\partial_\beta\Gamma_\alpha)+rL^\lambda_{\underset{\vee}{\alpha\beta}}\Gamma_\lambda,\end{aligned} \tag{11}$$

$$\left\{\begin{aligned}p&=\frac{1}{6}(a+b-a'-b')+\frac{5m}{4}(-a+b+a'-b')+(c-d)+\frac{5m}{2}(c+d),\\q&=\left(\frac{1}{3}-\frac{3}{4}m^2\right)(a+b+a'+b')+e,\\r&=a-b-a'+b'-\frac{3m}{2}(a+b-a'-b')\quad(^1).\end{aligned}\right. \tag{12}$$

Par un changement de variables $[\mathfrak{S}^{\alpha\beta}=(a+b)\mathfrak{g}^{\alpha\beta}+(a'+b')\mathfrak{g}^{\beta\alpha}]$ on peut supposer $a'+b'=0$ sans restreindre la généralité de (9). Comme $\Gamma^\rho_{\alpha\beta}$ et $\tilde{\Gamma}^\rho_{\alpha\beta}$ interviennent équivalemment dans (9), considérons la transformation

$$\Gamma^\rho_{\alpha\beta}\to\Gamma^\rho_{\alpha\beta}+\xi\,\delta^\rho_\alpha\Lambda_\beta+\eta\,\delta^\rho_\beta\Lambda_\alpha. \tag{13}$$

Exigeant l'invariance de (9) par rapport à (13) on arrive à un système d'équations liant les coefficients. Il exige $ab'-ba'=0$ (comme $a'+b'=0$, donc $a'=b'=0$) et

$$ab+\frac{3}{4}e(a+b)=0, \qquad \xi b+\eta a=0,$$
$$a^2+b^2-3ab-a(4c+d)+b(c+4d)=0.$$

On vérifie immédiatement qu'alors $L^{\rho}_{\alpha\beta}$ définie par (4) est invariante et que $p=0$, $q=0$, $r=0$. L'invariance de (9) par rapport à (13) dans le cas $\Lambda_\beta=\Lambda_{,\beta}$ conduit à

$$a'=b'=0 \quad \text{et} \quad a^2+b^2-3ab=0, \quad ab+\frac{3}{4}e(a+b)=0, \quad \xi b+\eta a=0,$$

$L^{\rho}_{\alpha\beta}$ est toujours invariante, $q=r=0$,

$$p=\frac{2}{3(a+b)}[a(4c+d)-b(c+4d)].$$

Si $p\neq 0$ il résulte de cette invariance l'identité triviale

$$\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{\vee}{}_{,\alpha,\beta}\equiv 0.$$

Mais alors l'une des équations de la théorie sera $\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{\vee}{}_{,\beta}=0$ (1). Donc si l'on veut garder un vecteur $\mathcal{G}^{\alpha\beta}_{\vee}{}_{,\beta}\neq 0$, il faut se mettre dans l'hypothèse $p=0$, $q=0$, $r=0$, alors les équations de la théorie sont invariantes par rapport à (13), avec $\xi\beta+\eta a=0$.

(*) Séance du 27 juin 1960.
(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3125.

RELATIVITÉ. — *Sur le comportement asymptotique d'une classe de métriques de type II.* Note (*) de M. **Le-Thanh-Phong**, transmise par M. Joseph Pérès.

Nous généralisons le résultat de Sachs (¹) au cas d'une métrique du type II (²). Nous serons amenés à démontrer l'équation de Robinson pour ce cas. Sous quelques hypothèses supplémentaires, le tenseur de courbure admet une décomposition de la forme $R = III_b + III_a + II$ où les tenseurs au second membre sont de types indiqués et sont $O(r^{-1})$, $O(r^{-2})$ et $O(r^{-3})$ respectivement.

1. Des études de Bel (²), Debever (³), on sait que les métriques de types II et III possèdent un champ de vecteurs isotropes à trajectoires géodésiques. D'autre part, de l'étude de Sachs sur les cas III, il résulte que ce champ satisfait en outre à l'équation de Robinson

$$\frac{1}{2}(l^{\alpha}{}_{;\alpha})^2 = l_{(\alpha;\beta)} l^{\alpha;\beta}.$$

Inversement, on peut montrer, grâce aux identités de Ricci, que si une métrique possède un champ de vecteurs isotropes, irrotationnels, à trajectoires géodésiques, elle est nécessairement du type II ou III, fait qui se traduit par les relations

$$l^{\alpha} l^{\lambda} R_{\alpha\beta\lambda\mu} = 2 A l_{\beta} l_{\mu}, \qquad l^{\alpha} l^{\lambda} \overset{\star}{R}_{\alpha\beta\lambda\mu} = 2 B l_{\beta} l_{\mu}$$

($\star$ désigne l'opérateur adjoint bien connu ; A et B sont les invariants qui apparaissent dans la classification de Bel-Petrov, et qui sont nuls dans les cas III).

De l'équation de Robinson et de l'hypothèse $l_{[\alpha;\beta]} = 0$, $l^{\alpha}{}_{;\alpha} > 0$. Sachs a déduit que le paramètre r le long des rayons peut être choisi de façon à satisfaire les relations

$$r = \frac{2}{l^{\alpha}{}_{;\alpha}}, \qquad l^{\alpha} u_{\alpha} = 1$$

(la signature est ici prise égale à — 2), où u_{α} est un champ de vecteurs unitaires temporels, se propageant par parallélisme le long du rayon ; r peut alors être interprété comme la distance parallaxiale [*cf.* Sachs (¹)].

2. De la forme réduite de Pétrov, il résulte que le tenseur de courbure peut s'écrire sous la forme explicite

$$\begin{aligned} R_{\alpha\beta\lambda\mu} = P_{\alpha\beta\lambda\mu} + A(g_{\alpha\lambda} g_{\beta\mu} - g_{\alpha\mu} g_{\beta\lambda}) - B \eta_{\alpha\beta\lambda\mu} \\ + \frac{3}{2} A (m_{\alpha\beta} m_{\lambda\mu} - \overset{\star}{m}_{\alpha\beta} \overset{\star}{m}_{\lambda\mu}) - \frac{3}{2} B (m_{\alpha\beta} \overset{\star}{m}_{\lambda\mu} + \overset{\star}{m}_{\alpha\beta} m_{\lambda\mu}), \\ P_{\alpha\beta\lambda\mu} = -\sigma (v_{\alpha\beta} v_{\lambda\mu} - \overset{\star}{v}_{\alpha\beta} \overset{\star}{v}_{\lambda\mu}), \end{aligned}$$

où nous avons posé $l = e_0 + e_1$, $m = e_0 - e_1$, $v = e_3$, $w = e_2$ et $m_{\alpha\beta} = 2 l_{[\alpha} m_{\beta]}$, $v_{\alpha\beta} = 2 l_{[\alpha} v_{\beta]}$ $w_{\alpha\beta} = 2 l_{[\alpha} w_{\beta]}$. Les vecteurs l^{α}, m^{α}, v^{α}, w^{α} forment un repère « quasi orthonormal » et nous avons

$$g^{\alpha\beta} = -(v^{\alpha} v^{\beta} + w^{\alpha} w^{\beta}) + \frac{1}{2}(l^{\alpha} m^{\beta} + l^{\beta} m^{\alpha}).$$

Des identités de Bianchi et compte tenu des équations de champ $R_{\alpha\beta}=0$ et des symétries du tenseur de courbure, il résulte les 16 équations scalaires suivantes :

(1) $$v^\alpha l^\beta l_{\alpha;\beta}=0, \qquad w^\alpha l^\beta l_{\alpha;\beta}=0;$$

(2) $$(v^\alpha v^\beta - w^\alpha w^\beta)\, l_{\alpha;\beta}=(v^\alpha w^\beta + v^\beta w^\alpha)\, l_{\alpha;\beta}=0;$$

(3) $$\begin{cases} 2\,A_\alpha l^\alpha + 3\,A\, l^\alpha{}_{;\alpha} = 3\,B(v^\alpha w^\beta - v^\beta w^\alpha)\, l_{\alpha;\beta}, \\ 2\,B_\alpha l^\alpha + 3\,B\, l^\alpha{}_{;\alpha} = -3\,A(v^\alpha w^\beta - v^\beta w^\alpha)\, l_{\alpha;\beta}; \end{cases}$$

(4) $$\begin{cases} \dfrac{2}{\sigma}(\sigma^2 l^\alpha)_{;\alpha} = -3\,A(v^\alpha v^\beta - w^\alpha w^\beta)\, m_{\alpha;\beta} - 3\,B(v^\alpha w^\beta + v^\beta w^\alpha)\, m_{\alpha;\beta}, \\ 8\,\sigma\, l^\alpha v^\beta w_{\beta;\alpha} = -3\,A(v^\alpha w^\beta + v^\beta w^\alpha)\, m_{\alpha;\beta} + 3\,B(v^\alpha v^\beta - w^\alpha w^\beta)\, m_{\alpha;\beta}; \end{cases}$$

(5) $$\begin{cases} 2\,A_\alpha m^\alpha + 3\,A\, m^\alpha{}_{;\alpha} - \dfrac{3}{2} A\, m^\alpha l^\beta m_{\beta;\alpha} = -3\,B(v^\alpha w^\beta - v^\beta w^\alpha)\, m_{\alpha;\beta}, \\ 2\,B_\alpha m^\alpha + 3\,B\, m^\alpha{}_{;\alpha} - \dfrac{3}{2} B\, m^\alpha l^\beta m_{\beta;\alpha} = 3\,A(v^\alpha w^\beta - v^\beta w^\alpha)\, m_{\alpha;\beta}; \end{cases}$$

(6) $$\begin{cases} A_\alpha v^\alpha + B_\alpha w^\alpha = -\dfrac{3}{2}(A\, l^\alpha m^\beta v_{\beta;\alpha} + B\, l^\alpha m^\beta w_{\beta;\alpha}), \\ A_\alpha w^\alpha - B_\alpha v^\alpha = -\dfrac{3}{2}(A\, l^\alpha m^\beta w_{\beta;\alpha} - B\, l^\alpha m^\beta v_{\beta;\alpha}); \end{cases}$$

(7) $$\begin{cases} A_\alpha v^\alpha - B_\alpha w^\alpha = -\dfrac{3}{2}(A\, m^\alpha l^\beta v_{\beta;\alpha} - B\, m^\alpha l^\beta w_{\beta;\alpha}), \\ A_\alpha w^\alpha + B_\alpha v^\alpha = -\dfrac{3}{2}(A\, m^\alpha l^\beta w_{\beta;\alpha} + B\, m^\alpha l^\beta v_{\beta;\alpha}); \end{cases}$$

(8) $$\begin{cases} 3\,A\, m^\alpha m^\beta v_{\beta;\alpha} + 3\,B\, m^\alpha m^\beta w_{\beta;\alpha} \\ \qquad = +4(\sigma v^\alpha)_{;\alpha} - 2\,\sigma\, l^\alpha m^\beta v_{\beta;\alpha} - 4\,\sigma\, w^\alpha w^\beta v_{\beta;\alpha} + 4\,\sigma\, v^\alpha m^\beta l_{\beta;\alpha}, \\ -3\,A\, m^\alpha m^\beta w_{\beta;\alpha} + 3\,B\, m^\alpha m^\beta v_{\beta;\alpha} \\ \qquad = 4(\sigma w^\alpha)_{;\alpha} - 2\,\sigma\, l^\alpha m^\beta w_{\beta;\alpha} - 4\,\sigma\, v^\alpha v^\beta w_{\beta;\alpha} + 4\,\sigma\, w^\alpha m^\beta l_{\beta;\alpha}, \end{cases}$$

les deux équations (1) montrent que l^α est tangent à une géodésique. Des équations (2) on déduit l'équation de Robinson.

3. En nous bornant au cas où l^α est un champ de gradients, le tenseur de courbure de tous les types II et III satisfait à l'équation de propagation

$$2\, l^\gamma \nabla_\gamma R_{\alpha\beta\lambda\mu} = -(l^\gamma{}_{;\gamma})\, R_{\alpha\beta\lambda\mu} + M_{\alpha\beta\lambda\mu} - M^{*}_{\alpha\beta\lambda\mu}{}^{*},$$

où

$$M_{\alpha\beta\lambda\mu} = \nabla_\alpha(l^\rho R_{\rho\beta\lambda\mu}) - \nabla_\beta(l^\rho R_{\rho\alpha\lambda\mu}).$$

Les équations de propagation de A et B [éq. (3)] conduisent à écrire, dans le cas II :

$$2\, l^\gamma \nabla_\gamma R_{\alpha\beta\lambda\mu} = -3(l^\gamma{}_{;\gamma})\, R_{\alpha\beta\lambda\mu} + N_{\alpha\beta\lambda\mu},$$

avec

$$N_{\alpha\beta\lambda\mu} = H_{\alpha\beta\lambda\mu} + K_{\alpha\beta\lambda\mu},$$

où $H_{\alpha\beta\lambda\mu}$ et $K_{\alpha\beta\lambda\mu}$ sont de types III_b et III_a respectivement :

$$H_{\alpha\beta\lambda\mu} = C(v_{\alpha\beta} v_{\lambda\mu} - v^{*}_{\alpha\beta} v^{*}_{\lambda\mu}) + D(v^{*}_{\alpha\beta} v_{\lambda\mu} + v_{\alpha\beta} v^{*}_{\lambda\mu}),$$

$$K_{\alpha\beta\lambda\mu} = E(v_{\alpha\beta} m_{\lambda\mu} + v_{\lambda\mu} m_{\alpha\beta} - v^{*}_{\alpha\beta} m^{*}_{\lambda\mu} - v^{*}_{\lambda\mu} m^{*}_{\alpha\beta}) \\ \qquad + F(v^{*}_{\alpha\beta} m_{\lambda\mu} + v_{\lambda\mu} m^{*}_{\alpha\beta} + v_{\alpha\beta} m^{*}_{\lambda\mu} + v^{*}_{\lambda\mu} m_{\alpha\beta}),$$

avec

$$C = -(2\sigma_\alpha l^\alpha + 3\sigma l^\alpha{}_{;\alpha}), \qquad D = -4\sigma l^\alpha v^\beta w_{\beta;\alpha},$$
$$E = -(A_\alpha v^\alpha + B_\alpha w^\alpha), \qquad F = -(A_\alpha w^\alpha - B_\alpha v^\alpha);$$

$H_{\alpha\beta\lambda\mu}$ et $K_{\alpha\beta\lambda\mu}$ satisfont aux équations

$$\begin{aligned} l^\gamma \nabla_\gamma H_{\alpha\beta\lambda\mu} = {} & (C_\rho l^\rho - 2 D l^\rho v^\sigma w_{\sigma;\rho})(v_{\alpha\beta} v_{\lambda\mu} - \overset{*}{v}_{\alpha\beta} \overset{*}{v}_{\lambda\mu}) \\ & + (D_\rho l^\rho + 2 C l^\rho v^\sigma w_{\sigma;\rho})(\overset{*}{v}_{\alpha\beta} v_{\lambda\mu} + v_{\alpha\beta} \overset{*}{v}_{\lambda\mu}), \\ l^\gamma \nabla_\gamma K_{\alpha\beta\lambda\mu} = {} & J_{\alpha\beta\lambda\mu} + (E_\rho l^\rho - F l^\rho v^\sigma w_{\sigma;\rho})(v_{\alpha\beta} m_{\lambda\mu} + v_{\lambda\mu} m_{\alpha\beta} - \overset{*}{v}_{\alpha\beta} \overset{*}{m}_{\lambda\mu} - \overset{*}{v}_{\lambda\mu} \overset{*}{m}_{\alpha\beta}) \\ & + (F_\rho l^\rho + E l^\rho v^\sigma w_{\sigma;\rho})(\overset{*}{v}_{\alpha\beta} m_{\lambda\mu} + v_{\lambda\mu} \overset{*}{m}_{\alpha\beta} + v_{\alpha\beta} \overset{*}{m}_{\lambda\mu} + \overset{*}{v}_{\lambda\mu} m_{\alpha\beta}), \end{aligned}$$

où

$$\begin{aligned} J_{\alpha\beta\lambda\mu} = {} & (E l^\rho m^\sigma v_{\sigma;\alpha} - F l^\rho m^\sigma w_{\sigma;\alpha})(v_{\alpha\beta} v_{\lambda\mu} - \overset{*}{v}_{\alpha\beta} \overset{*}{v}_{\lambda\mu}) \\ & + (E l^\rho m^\sigma w_{\sigma;\rho} + F l^\rho m^\sigma v_{\sigma;\alpha})(\overset{*}{v}_{\alpha\beta} v_{\lambda\mu} + v_{\alpha\beta} \overset{*}{v}_{\lambda\mu}). \end{aligned}$$

Nous sommes donc conduits à introduire des hypothèses supplémentaires.

a. Dans le cas II_a :

$$l^\alpha w^\beta v_{\beta;\alpha} = 0, \qquad (l^\alpha m^\beta v_{\beta;\alpha})_{;\rho} l^\rho = (l^\alpha m^\beta w_{\beta;\alpha})_{;\rho} l^\rho = 0,$$

dans ces conditions

$$R = III_b + III_a + II$$

avec

$$III_b = (l^\rho{}_{;\rho})^{-2} J = O(r^{-1}),$$
$$III_a = (l^\rho{}_{;\rho})^{-1} K - 2(l^\rho{}_{;\rho})^{-2} J = O(r^{-2}).$$

b. Dans le cas II_b :

$$(v^\alpha v^\beta - w^\alpha w^\beta) m_{\alpha;\beta} = (v^\alpha w^\beta + v^\beta w^\alpha) m_{\alpha;\beta} = 0,$$
$$(l^\alpha m^\beta v_{\beta;\alpha})_{;\rho} l^\rho = (l^\alpha m^\beta w_{\beta;\alpha})_\rho l^\rho = 0,$$

nous avons alors une décomposition semblable avec

$$III_a = (l^\rho{}_{;\rho})^{-1} H - (l^\rho{}_{;\rho})^{-2} J,$$
$$III_b = (l^\rho{}_{;\rho})^{-1} K - 2(l^\rho{}_{;\rho})^{-2} J.$$

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) R. K. SACHS, *On the asymptotic behavior of electromagnetic and gravitational waves*, Hamburg University.

(2) Nous utilisons ici la classification de L. Bel qui semble mieux adaptée à la présente étude, *cf.* L. BEL, *La radiation gravitationnelle*, Paris, 1959 et *Thèse*, 1960.

(3) R. DEBEVER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1744.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur l'interprétation statistique de la théorie phénoménologique des processus irréversibles.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

1. A la suite de récentes études il apparaît que la réalisation de quelques progrès en théorie cinétique des gaz, est moins liée à la recherche de solutions de l'équation de Boltzmann qu'à la mise en œuvre de modèles simplifiés. Il semble pourtant que la prévision des coefficients de viscosité et de conductibilité thermique des gaz échappe à cette règle en raison des résultats qui ont été obtenus en suivant la voie ouverte par Chapman et Cowling ([1]), s'appuyant sur l'équation de Boltzmann. Mais, même dans ce cas favorable, la méthode de solution employée n'est pas à l'abri de toute critique lorsqu'on songe que les diverses tentatives faites pour obtenir des approximations d'ordre supérieur (équation de Burnett, équations de Grad) se sont révélées décevantes à certains points de vue. Dans ces conditions, lorsqu'on cherche à élaborer une théorie des milieux macroscopiquement continus, et qu'on fait appel à la théorie cinétique des gaz uniquement pour fixer la valeur des constantes physiques que la théorie phénoménologique à elle seule ne peut donner, il y a lieu de se demander si l'équation de Boltzmann n'est pas un outil beaucoup trop fin. La présente note se propose de montrer qu'il en est bien ainsi et qu'on peut élaborer une théorie phénoménologico-statistique des processus irréversibles faisant appel le moins possible à la structure microscopique sous-jacente du milieu. Seul le cas d'un gaz monoatomique est envisagé ici, mais il est probable, bien que ce point n'ait pas été examiné en détail, que les mélanges et les gaz polyatomiques se laissent traiter d'une manière analogue.

2. Le principe de la méthode consiste à faire appel à la structure microscopique du milieu, uniquement pour obtenir une évaluation de la fonction de dissipation dont la théorie phénoménologique fournit l'expression suivante :

$$\Phi = \frac{\lambda}{T}(\nabla T)^2 + 2\mu\, \mathbf{e} : \mathbf{e} + \left(\mu_\nu - \frac{2}{3}\mu\right)\theta^2, \qquad (1)$$

où $\mathbf{e}$ est le tenseur de déformation de composantes $e_{ij} = 1/2\,[(\partial u_i/\partial x_j) + (\partial u_j/\partial x_i)]$, de trace $\theta = \sum_i e_{ii}$, et T, λ, μ, μ_ν sont respectivement la température et les coefficients usuels de conductibilité et de viscosité.

3. Désignons alors pour τ_{ij} le tenseur des contraintes, par q_i le vecteur flux de chaleur, et par $f(\boldsymbol{\xi};\, x,\, t)$ la fonction de répartition de la théorie cinétique des gaz. Si l'on admet que l'existence de la fonction de dissipation est due à la variation d'entropie occasionnée par les chocs moléculaires, et si l'on se souvient que l'entropie n'est autre que la valeur moyenne de $-k\log f$, k désignant la constante de Boltzmann, le fait que la variation d'une fonction

des vitesses ψ, due aux collisions, soit

$$\int (\psi' - \psi) f f_1 \, b \, db \, d\varepsilon \, d\boldsymbol{\xi} \, d\boldsymbol{\xi}_1 = -\frac{1}{4} \int (f' f'_1 - f f_1)(\psi' + \psi'_1 - \psi - \psi_1) \, b \, db \, d\varepsilon \, d\boldsymbol{\xi} \, d\boldsymbol{\xi}_1,$$

montre que l'expression cherchée de Φ doit être

$$(2) \qquad \begin{cases} \Phi = \dfrac{kT}{4} \displaystyle\int (f' f'_1 - f f_1)(\operatorname{Log} f' f'_1 - \operatorname{Log} f f_1) \, b \, db \, d\varepsilon \, d\boldsymbol{\xi} \, d\boldsymbol{\xi}_1, \\ \quad = -\tau_{ij} \dfrac{\partial u_i}{\partial x_j} - \dfrac{1}{T} q_i \dfrac{\partial T}{\partial x_i}. \qquad \text{(sommation sur } i, j.) \end{cases}$$

Les notations sont classiques : l'accent caractérise l'état après le choc de deux molécules dont les vitesses sont $\boldsymbol{\xi}$ et $\boldsymbol{\xi}_1$ avant le choc.

4. Si $\mathbf{C} = \boldsymbol{\xi} - \mathbf{V}$ est le vecteur vitesse d'agitation, l'interprétation microscopique de q_i et de τ_{ij} est claire : m étant la masse d'une molécule, on a

$$(3) \qquad \begin{cases} q_i = m \displaystyle\int f \varphi_i \, d\boldsymbol{\xi}, & \varphi_i = \dfrac{1}{2}\left(C^2 - \dfrac{5kT}{m}\right) C_i, \\ \tau_{ij} = m \displaystyle\int f \pi_{ij} \, d\boldsymbol{\xi}, & \pi_{ij} = C_i C_j - \dfrac{1}{3} C^2 \delta_{ij}. \end{cases}$$

Si $f^{(0)}$ est la répartition de Maxwell correspondant à la valeur locale du nombre de densité n et de la température T, il est naturel d'admettre pour la fonction de répartition hors d'équilibre, la forme suivante, où α et β sont deux constantes à déterminer :

$$(4) \qquad f = f^{(0)} \left\{ 1 - \frac{\alpha}{n} \varphi_i \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{\beta}{n} \pi_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right\}.$$

Il se vérifie immédiatement que, avec ce choix, les conditions

$$\int f \psi \, d\boldsymbol{\xi} = \int f^{(0)} \psi \, d\boldsymbol{\xi},$$

où, successivement, $\psi = 1$, $\psi = C_i$, $\psi = C^2$, sont vérifiées comme il se doit.

5. La notation $\overline{F} = \frac{1}{n} \int f^{(0)} \overline{F} \, d\boldsymbol{\xi}$ étant utilisée, (3) et (4) montrent que la seconde expression (2) de Φ s'écrit

$$(5) \qquad \Phi = \frac{m\alpha}{6T} \overline{\boldsymbol{\varphi} . \boldsymbol{\varphi}} (\nabla T)^2 + \frac{m\beta}{10} \overline{\boldsymbol{\pi} : \boldsymbol{\pi}} \left(2 \mathbf{e} : \mathbf{e} - \frac{2}{3} \theta^2 \right),$$

où l'on a posé

$$(6) \qquad \boldsymbol{\varphi} . \boldsymbol{\varphi} = \sum_i \overline{\varphi_i \varphi_i}, \qquad \overline{\boldsymbol{\pi} : \boldsymbol{\pi}} = \sum_{i,j} \overline{\pi_{ij} \pi_{ij}}.$$

6. La première expression (2) de Φ se traite de la même manière par linéarisation. Avec la notation

$$(7) \qquad [F, G] = \frac{1}{4n^2} \int f^{(0)} f^{(0)} (F' + F'_1 - F - F_1)(G' + G'_1 - G - G_1) \, b \, db \, d\varepsilon \, d\boldsymbol{\xi} \, d\boldsymbol{\xi}_1,$$

et en posant, par analogie avec (6)

$$[\boldsymbol{\varphi};\boldsymbol{\varphi}]=\sum_i[\varphi_i, \varphi_i], \qquad [\boldsymbol{\pi};\boldsymbol{\pi}]=\sum_{i,j}[\pi_{ij}, \pi_{ij}], \tag{8}$$

il vient

$$\Phi=k\mathrm{T}\left\{\frac{\alpha^2}{3}[\boldsymbol{\varphi};\boldsymbol{\varphi}](\nabla\mathrm{T})^2+\frac{\beta^2}{10}[\boldsymbol{\pi};\boldsymbol{\pi}]\left(2\,\mathbf{e}:\mathbf{e}-\frac{2}{3}\theta^2\right)\right\}. \tag{9}$$

7. L'identification de (5) et (9) donne α et β. En comparant avec (1), on obtient

$$\lambda=\frac{m^2}{12k\mathrm{T}^2}\frac{(\overline{\boldsymbol{\varphi}.\boldsymbol{\varphi}})^2}{[\boldsymbol{\varphi};\boldsymbol{\varphi}]}; \qquad \mu=\frac{m^2}{10k\mathrm{T}}\frac{(\overline{\boldsymbol{\pi}:\boldsymbol{\pi}})^2}{[\boldsymbol{\pi};\boldsymbol{\pi}]}; \qquad \mu_v=0. \tag{10}$$

8. On vérifie que les expressions (10) sont, quel que soit le modèle moléculaire, très exactement identiques aux valeurs de première approximation de Chapman et Cowling, valeurs qui sont d'ailleurs exactes lorsque la loi de force est celle de Maxwell.

9. Ainsi, sans faire appel à l'équation de Boltzmann, et en serrant de très près la théorie phénoménologique des processus irréversibles, l'on a obtenu, avec économie, un procédé efficace pour calculer les coefficients de viscosité et de conductibilité. Il est permis de penser que la méthode est généralisable et permettra de remplacer avantageusement le formalisme classique dans des cas plus compliqués que celui qui est traité ici.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) CHAPMAN et COWLING, *Mathematical theory of non uniform gases*, Cambridge University Press, 1952.

THERMODYNAMIQUE. — *Équilibre adiabatique ou monothermique d'un mélange de gaz soumis, dans un récipient de volume constant, à un champ de forces extérieures massiques dérivant d'un potentiel indépendant du temps.* Note (*) de M. **Marcel Wanner**, présentée par M. Maurice Roy.

1. On sait que l'état d'un mélange de q gaz purs différents $G_1, \ldots, G_q$ est défini par les masses $M_1, \ldots, M_q$ constituant le mélange, par le volume V et l'énergie interne totale U. En particulier, l'entropie totale est une fonction $S(M_1, \ldots, M_q, V, U)$ homogène du premier degré des variables précédentes, fonction telle que $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}$, $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$ (p, pression; T, température) et, quels que soient les deux systèmes de valeurs $(M_1, \ldots, M_q, V, U)$ et $(M'_1, \ldots, M'_q, V', U')$,

$$(1) \qquad \begin{aligned} &S(M_1 + M'_1, \ldots, M_q + M'_q, V + V', U + U') \\ &\geqq S(M_1, \ldots, M_q, V, U) + S(M'_1, \ldots, M'_q, V', U'), \end{aligned}$$

l'égalité ayant lieu dans le cas et le seul cas où les deux systèmes sont proportionnels.

La relation (1) résulte de ce que l'opération adiabatique, qui consiste à mettre en communication par une canalisation de volume négligeable deux réservoirs isolés thermiquement contenant des mélanges homogènes de gaz, est essentiellement irréversible, sauf si les états de ces deux mélanges sont identiques.

Admettons que le domaine de définition de la fonction S soit tel que, s'il contient deux points A et B, il contient tout point du segment AB. Dans ces conditions, la relation (1) entraîne pour la variation δS de S, quand on passe du système de valeurs $(M_1, \ldots, M_q, V, U)$ au système de valeurs $(M_1 + \delta M_1, \ldots, M_q + \delta M_q, V + \delta V, U + \delta U)$, la relation

$$(2) \qquad \delta S \leqq \frac{\partial S}{\partial M_1}\delta M_1 + \ldots + \frac{\partial S}{\partial M_q}\delta M_q + \frac{\partial S}{\partial V}\delta V + \frac{\partial S}{\partial U}\delta U,$$

les valeurs des dérivées étant prises pour le premier système et l'égalité ayant lieu dans le cas et le seul cas où les deux systèmes sont proportionnels.

2. Considérons un récipient dont l'espace intérieur E a un volume V et qui contient un ensemble gazeux constitué des masses $M_1, \ldots, M_q$ des gaz $G_1, \ldots, G_q$ et soumis à un champ de forces extérieures massiques (forces à distance ou forces d'inertie) dérivant d'un potentiel ω indépendant du temps. Un état ε quelconque de l'ensemble gazeux est défini par la connaissance des fonctions $m_1^\varepsilon(e), \ldots, m_q^\varepsilon(e), u^\varepsilon(e), s^\varepsilon(e)$ additives d'espace e, fonctions exprimant les masses des gaz $G_1, \ldots, G_q$ contenues dans chaque portion e de l'espace E ainsi que l'énergie interne et l'entropie correspondantes. Nous admettrons que ces fonctions sont absolument continues et, par suite, possèdent chacune presque partout une dérivée unique finie $\dot{m}_1^\varepsilon, \ldots, \dot{m}_q^\varepsilon, \dot{u}^\varepsilon, \dot{s}^\varepsilon$.

Ainsi :

$$M_1 = \int_E \dot{m}_1^\varepsilon\, de, \quad \ldots, \quad M_q = \int_E \dot{m}_q^\varepsilon\, de,$$
$$U^\varepsilon = \int_E \dot{u}^\varepsilon\, de, \quad S^\varepsilon = \int_E \dot{s}^\varepsilon\, de,$$
$$\Omega^\varepsilon = \int_E \omega(\dot{m}_1^\varepsilon + \ldots + \dot{m}_q^\varepsilon)\, de,$$

où U^ε, S^ε et Ω^ε sont l'énergie interne, l'entropie et le potentiel total des forces massiques de l'ensemble gazeux.

On a, en outre, presque partout

$$\dot{s}^\varepsilon = S(\dot{m}_1^\varepsilon, \ldots, \dot{m}_q^\varepsilon, 1, \dot{u}^\varepsilon).$$

Considérons alors, d'une part un état isotherme α à température T^α, état caractérisé par des valeurs U^α, S^α, Ω^α et défini par les dérivées $\dot{m}_1^\alpha, \ldots, \dot{m}_q^\alpha, \dot{u}^\alpha, \dot{s}^\alpha$, d'autre part un second état différent quelconque $\alpha + \delta\alpha$ caractérisé par des valeurs $U^\alpha + \delta U^\alpha$, $S^\alpha + \delta S^\alpha$, $\Omega^\alpha + \delta\Omega^\alpha$ et défini par les dérivées $\dot{m}_1^\alpha + \delta\dot{m}_1^\alpha, \ldots, \dot{m}_q^\alpha + \delta\dot{m}_q^\alpha, \dot{u}^\alpha + \delta\dot{u}^\alpha, \dot{s}^\alpha + \delta\dot{s}^\alpha$. On a, d'après la relation (2) :

$$(3) \quad \delta S^\alpha = \int_E [S(\dot{m}_1^\alpha + \delta\dot{m}_1^\alpha, \ldots, \dot{m}_q^\alpha + \delta\dot{m}_q^\alpha, 1, \dot{u}^\alpha + \delta\dot{u}^\alpha) - S(\dot{m}_1^\alpha, \ldots, \dot{m}_q^\alpha, 1, \dot{u}^\alpha)]\, de$$
$$< -\frac{1}{T^\alpha}\int_E (\sigma_1^\alpha\, \delta\dot{m}_1^\alpha + \ldots + \sigma_q^\alpha\, \delta\dot{m}_q^\alpha)\, de + \frac{\delta U^\alpha}{T^\alpha},$$

où

$$\sigma_i^\alpha = -T^\alpha \frac{\partial S(\dot{m}_1^\alpha, \ldots, \dot{m}_q^\alpha, 1, \dot{u}^\alpha)}{\partial M_i}.$$

Si nous introduisons la fonction enthalpie libre totale $F = U + pV - TS$ considérée comme fonction des variables indépendantes $M_1, \ldots, M_q, p, T$ on sait que

$$(4) \quad \sigma_i^\alpha = \frac{\partial F(\dot{m}_1^\alpha, \ldots, \dot{m}_q^\alpha, p^\alpha, T^\alpha)}{\partial M_i}.$$

On déduit de la relation (3) la relation fondamentale

$$(5) \quad \delta U^\alpha + \delta\Omega^\alpha - T^\alpha\, \delta S^\alpha > \int_E [(\omega + \sigma_1^\alpha)\, \delta\dot{m}_1^\alpha + \ldots + (\omega + \sigma_q^\alpha)\, \delta\dot{m}_q^\alpha]\, de.$$

3. Un état d'équilibre stable adiabatique est un état a caractérisé par des valeurs U^a, S^a, Ω^a et tel que, pour tout autre état ε vérifiant l'inégalité $U^\varepsilon + \Omega^\varepsilon \leq U^a + \Omega^a$, on ait $S^\varepsilon < S^a$.

Un état d'équilibre stable monothermique à température T^η est un état η caractérisé par des valeurs U^η, S^η, Ω^η et tel que, pour tout autre état ε, on ait $U^\varepsilon + \Omega^\varepsilon - T^\eta S^\varepsilon > U^\eta + \Omega^\eta - T^\eta S^\eta$.

4. Tout état isotherme α qui satisfait en outre partout à q relations de la forme

$$(6) \quad \omega + \sigma_i^\alpha = C_i,$$

où les C_i sont des constantes est un état d'équilibre stable, soit adiabatique,

soit monothermique à température T^α, car le second membre de la relation (5) est alors nul.

Si $M_1, \ldots, M_q$ sont données, il correspond au plus un état d'équilibre stable à chaque valeur de α; S^α et $U^\alpha + \Omega^\alpha$ croissent avec T^α.

Réciproquement, tout état qui n'est pas isotherme ou qui, étant isotherme, ne vérifie pas les relations (6) n'est pas un état d'équilibre stable, car il existe alors des états voisins qui ne satisfont pas aux inégalités de définition d'un tel équilibre.

5. Tout déplacement infiniment petit à l'intérieur d'un ensemble gazeux en équilibre stable satisfait aux q relations obtenues en différentiant chaque relation (6) :

$$d\omega + \frac{\partial^2 F}{\partial M_i \partial M_1} d\dot{m}_1^\alpha + \ldots + \frac{\partial^2 F}{\partial M_i \partial M_q} d\dot{m}_q^\alpha + \frac{\partial^2 F}{\partial M_i \partial p} dp^\alpha = 0.$$

En multipliant chaque relation par $\dot{m}_i^\alpha$ et ajoutant, on obtient la relation classique $\dot{m}^\alpha d\omega + dp^\alpha = 0$, où $\dot{m}^\alpha = \dot{m}_1^\alpha + \ldots + \dot{m}_q^\alpha$ est la masse spécifique au point considéré.

6. Si les gaz $G_1, \ldots, G_q$ sont parfaits et si $f_i(p, T)$ est l'expression de l'enthalpie libre spécifique du gaz G_i en fonction de p et T, on sait que σ_i^α est égal à $f_i(p_i^\alpha, T^\alpha)$ où p_i^α est, en chaque point, la pression partielle de ce gaz dans le mélange. Comme, d'autre part, $\partial f_i(p_i^\alpha, T^\alpha)/\partial p = 1/\dot{m}_i^\alpha$, on voit que l'équilibre stable est caractérisé par les relations

$$d\omega = \frac{-1}{\dot{m}_1^\alpha} dp_1^\alpha = \ldots = \frac{-1}{\dot{m}_q^\alpha} dp_q^\alpha.$$

7. La théorie précédente s'applique à l'équilibre dans un réservoir tournant à vitesse angulaire constante φ autour d'un axe. On a alors $\omega = (-\varphi^2 r^2)/2$, où r est la distance à l'axe.

Si l'on augmente très lentement à partir de o la vitesse angulaire, on peut considérer que l'ensemble gazeux passe par une succession d'états d'équilibre stable, succession constituant évolution réversible : on a ainsi un processus réversible de séparation partielle des constituants d'un mélange initialement homogène de gaz sans l'aide de parois semi-perméables.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

CAPILLARITÉ. — *Formation de gouttes de mercure à l'extrémité inférieure d'un capillaire. Cas des très faibles pressions.* Note (*) de Mmes **Feliza Chao-Ortega** et **Denise Laforgue-Kantzer**, présentée par M. Paul Pascal.

Étude expérimentale du comportement d'une électrode à gouttes de mercure (polarisée ou non) aux très faibles surpressions de mercure. Existence d'un temps mort entre deux gouttes. Étude cinématographique de la formation d'une telle goutte. Essai d'interprétation. L'étude, destinée à préciser les approximations polarographiques, est généralisable à la formation de gouttes quelconques sous très faible pression.

La vitesse d'écoulement du mercure dans une électrode à gouttes est déterminée par la surpression P du mercure au-dessus de l'orifice inférieur du capillaire, et la pression capillaire $2\sigma R^{-1}$ exercée par la goutte, supposée sphérique, de rayon R, σ étant la tension interfaciale mercure-solution ([1]). On néglige la pression exercée par la solution (quelques 1/10e mm Hg). Il est admis ([2]) généralement que l'écoulement du mercure cesse lorsque $P = 2\sigma\rho^{-1}$ (ρ, rayon intérieur du capillaire).

Or, pour des valeurs de P un peu inférieures à $2\sigma\rho^{-1}$, nous avons observé un écoulement, mais il apparaît entre deux gouttes consécutives un « temps mort » ([3]). Les figures 1 et 2 reproduisent l'enregistrement en fonction du temps de l'intensité du courant qui traverse l'électrode pour une polarisation donnée et en utilisant un galvanomètre de mesure très peu amorti. Dans la première, $P > 2\sigma\rho^{-1}$, l'apparition d'une goutte suit immédiatement l'arrachement de la précédente. Dans la seconde, $P < 2\sigma\rho^{-1}$, on observe le « temps mort » entre deux gouttes (ici 94 s). Celui-ci croît très rapidement lorsque P décroît de quelques millimètres, toutes choses égales d'ailleurs, tandis que le « temps de vie » proprement dit de la goutte varie très peu. La période τ de l'écoulement varie brutalement avec la pression à partir d'une valeur τ_0 qui correspond à $P_0 = 2\sigma\rho^{-1}$ (*fig.* 3) :

P_0 calculé : 14,3 cm, 21,2 cm;

P_0 mesuré : 14,0 ± 0,2 cm, 21 ± 0,2 cm.

Ces « temps morts » ont été mesurés pour des capillaires et des solutions variés, des gouttes polarisées ou non. Dans les mêmes conditions, ils sont reproductibles.

Lingane ([4]) et Elving ([5]) ont déjà observé des paliers de courant de 0,13 s, et 4 à 5 s respectivement; ils les attribuent à une remontée possible du mercure dans le capillaire que Lingane calcule être de 6 mm pour un palier de 0,13 s.

Or, nous avons filmé à 500 images/s l'arrachement et la formation de gouttes présentant entre elles un « temps mort » de 3 s : *A 0,1 mm près, le mercure ne remonte pas* dans le capillaire (*fig.* 4). Le ménisque affleure, s'allonge très lentement et se transforme brusquement en gouttes (*fig.* 5). Cette transformation se produit quand le ménisque a pour hauteur ρ.

En assimilant le ménisque à une calotte sphérique dont on mesure le rayon R, on peut calculer la variation de $P - 2\sigma R^{-1}$ en fonction du temps. Lorsque $P < 2\sigma\rho^{-1}$, l'écoulement se fait en partie contre la pression : pour le ménisque le mouvement est retardé, et pour la goutte accéléré.

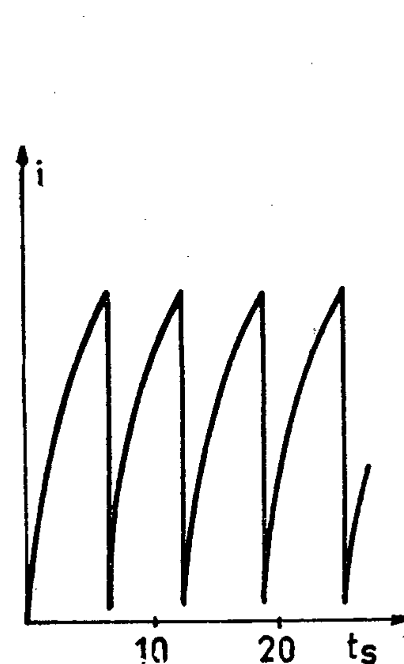


Fig. 1.

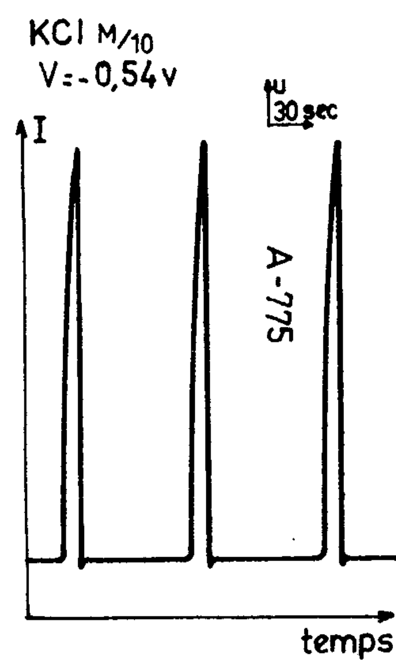


Fig. 2.

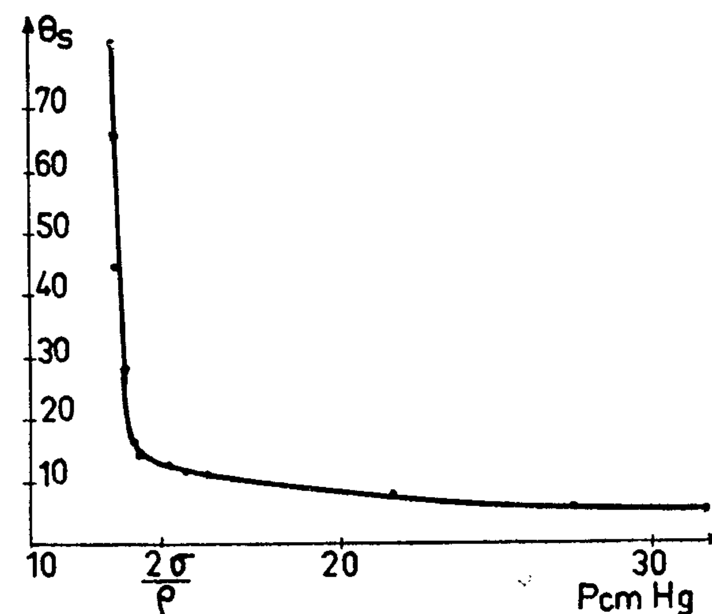


Fig. 3.

Lorsque P est grand, le ménisque devient goutte au bout d'un temps extrêmement court (0,004 s pour P = 26 cm Hg) (*fig.* 6).

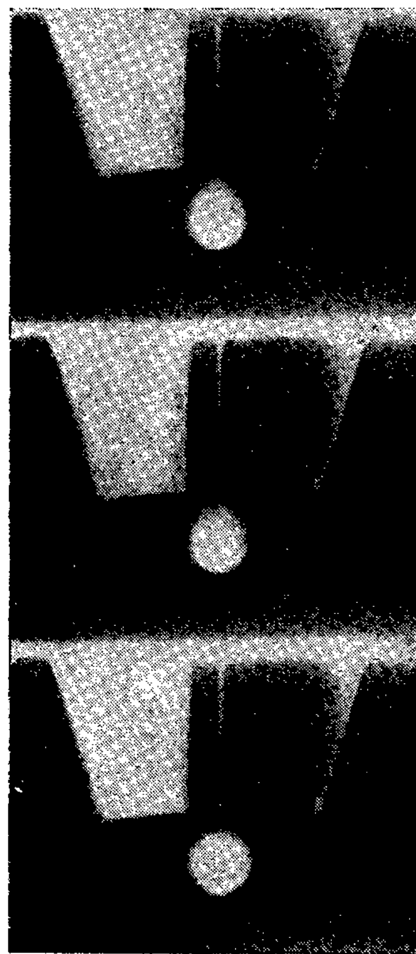


Fig. 4.

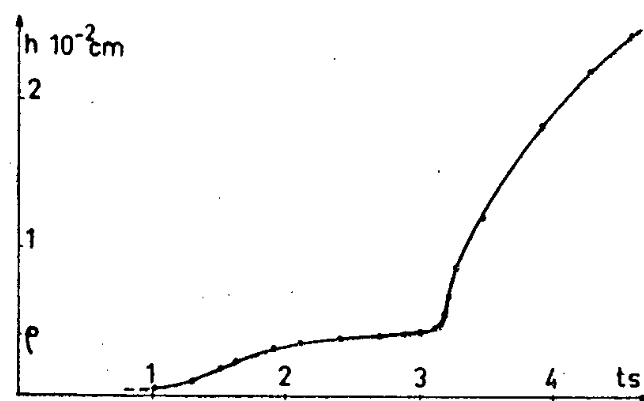


Fig. 5.

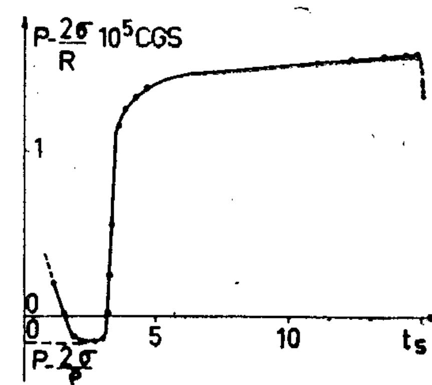


Fig. 6.

Interprétation. — On admet en polarographie que l'écoulement du mercure est laminaire; cette hypothèse paraît discutable ([6]) : les nombres de Reynolds calculés sont très faibles (30 pour les pressions de mercure normalement utilisées, 10 dans le cas des gouttes lentes). De plus, l'hypo-

thèse du régime permanent implique une perte de charge constante, or $P - 2\sigma R^{-1}$ varie beaucoup ($-0{,}15 \cdot 10^5$ à $+1{,}58 \cdot 10^5$ C. G. S. dans l'exemple cité) au cours d'une période (7).

Pourtant, nous supposerons encore (8) que le débit instantané est proportionnel à la perte de charge, et que les ménisques sont des calottes sphériques, admettant pour cercle de base l'orifice du capillaire et de hauteur h. Le calcul reste mathématiquement possible pour $P < 2\sigma\rho^{-1}$. Il définit trois régimes selon les valeurs de h. On ne peut faire le calcul complet car on ignore les valeurs initiales de la hauteur du ménisque et de la vitesse, mais on interprète l'allure des courbes 5 et 6. Toutefois, le deuxième régime conduirait asymptotiquement à un ménisque de hauteur

$$h = 2\sigma P^{-1} + (4\sigma^2 P^{-2} - \rho^2)^{\frac{1}{2}} = 60\,\mu,$$

alors qu'on observe pour palier $h = 40\,\mu = \rho$. Ce désaccord peut être principiel; mais il peut s'interpréter par une origine des ménisques *intérieure* au capillaire : le ménisque initial de hauteur

$$h_0 > h_1 = 2\sigma P^{-1} - (4\sigma^2 P^{-2} - \rho^2)^{\frac{1}{2}} = 26\,\mu.$$

serait entièrement intérieur. Dès que $h = \rho$, la croissance est gênée par la forme cylindrique du capillaire, le rayon de courbure ne peut s'écarter beaucoup de ρ, il s'ensuit un glissement apparent. Lorsque la partie extérieure est hémisphérique, la vitesse est pratiquement nulle, la forme du ménisque est régie par la loi d'équilibre $P = \sigma(R_1^{-1} + R_2^{-1})$. Au point le plus bas $P = 2\sigma R^{-1}$, condition pour que le troisième régime prenne naissance; la perte de charge est positive, la goutte se forme normalement.

L'intérêt de ce calcul grossièrement approché est de rendre compte de l'existence du temps mort et de suggérer une *remontée* effective du mercure le long des parois mais limitée à une *hauteur de l'ordre de celle du ménisque* (ou de la moitié du rayon du capillaire 20 μ). Ce serait l'équivalent du « ménisque restant » observé dans le cas des liquides mouillants (9).

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) I. M. KOLTHOFF et J. J. LINGANE, *Polarography*, Interscience Publishers, New-York, 1952, p. 79.

(2) O. H. MULLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1019.

(3) P est déterminé en visant au cathétomètre au 1/50e de millimètre la surface libre du mercure dans le réservoir et l'extrémité inférieure de capillaire. ρ est mesuré au microscope O. P. L. à mieux que 1 % près. σ est pris égal à 380 dynes/cm pour le mercure non polarisé et KCL 0,1 N (2).

(4) J. J. LINGANE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 788.

(5) H. H. BAUER et P. H. ELVING, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 334.

(6) S. PETER et W. WAGNER, *Z. Phys. Chem.*, 17, 1958, p. 184.

(7) La prise en compte de la forme réelle du ménisque corrigerait la valeur de la perte de charge, non le fait qu'elle varie.

(8) D. LAFORGUE-KANTZER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 521.

(9) *Hand. Physik*, 7, chapitre 6, 1927.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Bellevue.*)

OPTIQUE. — *Comportement asymptotique de la fonction représentant l'intensité lumineuse diffusée par des solutions de bâtonnets anisotropes.* Note (*) de MM. **Paul Horn** et **Henri Benoît**, transmise par M. Gabriel Foëx.

On évalue l'influence de l'anisotropie sur le comportement asymptotique de la fonction représentant l'intensité lumineuse diffusée par des solutions de bâtonnets et l'on montre qu'il convient d'en tenir compte lorsqu'on veut déterminer la masse par unité de longueur de ces particules.

Quand les dimensions des particules en suspension deviennent suffisamment grandes on peut, pour des angles d'observation élevés, remplacer la fonction qui caractérise la répartition angulaire de la lumière diffusée par son développement asymptotique en fonction de la quantité $L/\lambda' \sin \theta/2$ où L est une grandeur caractéristique de la particule, λ' la longueur d'onde dans la solution de la lumière utilisée et θ l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. Ce procédé, qui a été introduit dans l'étude de la diffusion des rayons X aux petits angles ([1]), a été appliqué avec succès à la diffusion de la lumière par les solutions de chaînes macromoléculaires ([2]) et de particules assimilables à des bâtonnets de dimension transversale négligeable devant la longueur d'onde ([3]), ([4]). Dans ce dernier cas, le rapport de Rayleigh du soluté est donné par l'expression ([5]) :

$$R = K\left[\frac{M\pi}{hL} - \frac{2M\alpha}{h^2L^2}\right](1 + \cos^2\theta),$$

en posant

$$K = \frac{2\pi^2 c}{\lambda^4 N} n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2,$$

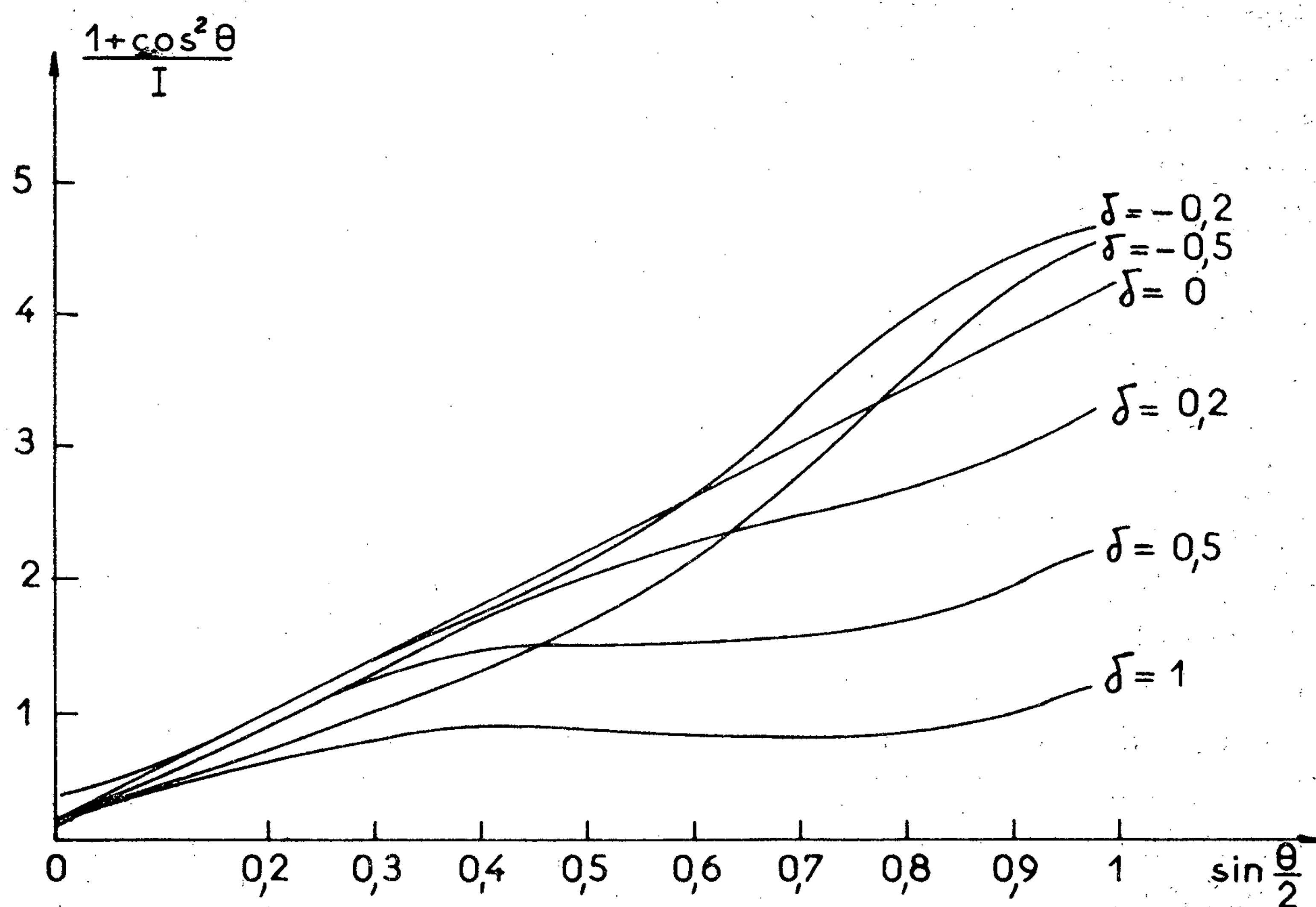
où c est la concentration de la solution, n_0 l'indice du solvant et dn/dc l'incrément d'indice relatif au soluté dans le solvant étudié. N est le nombre d'Avogadro, λ la longueur d'onde dans le vide de la radiation lumineuse utilisée, h la quantité $4\pi/\lambda' \sin \theta/2$ et L la longueur des bâtonnets. Enfin la quantité α est égale à 1 pour des bâtonnets, mais peut prendre des valeurs différentes dans le cas de molécules filiformes de structures plus complexe ([6]). La formule que nous venons de rappeler a été établie en supposant les bâtonnets isotropes; mais on sait qu'il en est rarement ainsi à cause de l'anisotropie du champ interne. L'un de nous ([7]) a pu obtenir des formules générales qui permettent de calculer l'intensité diffusée par une solution de bâtonnets quelles que soient leur longueur et leur anisotropie; il était intéressant de voir la forme que prenaient ces équations lorsqu'on fait les simplifications qui ont permis d'obtenir la formule ci-dessus et de chercher si l'introduction de l'anisotropie entraînait une correction appréciable.

Partant des équations générales déjà citées on obtient pour la compo-

sante V_v du facteur de Rayleigh qui correspond au cas où le faisceau incident et le faisceau diffusé sont verticalement polarisés (ces deux faisceaux sont situés dans un plan horizontal)

$$V_v = 2\,\mathrm{KM}\left[\frac{\pi}{h\mathrm{L}}(1+\delta+8\delta^2) - \frac{2}{h^2\mathrm{L}^2}(1+\delta+4\delta^2)\right]. \tag{1}$$

La quantité δ caractérise l'anisotropie apparente du bâtonnet dans le solvant considéré. Elle peut se mettre sous la forme $\alpha - \beta/\alpha + 2\beta$ en appelant α et β les polarisabilités supplémentaires dues à la présence du bâtonnet, suivant la direction de son axe et une direction perpendiculaire.



On aura de même pour la composante H_v (lumière diffusée polarisée horizontalement, lumière incidente polarisée verticalement)

$$H_v = \frac{\mathrm{KM}\delta^2}{2}\left[\frac{\pi}{h\mathrm{L}}\,\frac{1-\cos\theta}{4} + \frac{8\cos\theta}{3h^2\mathrm{L}^2}\right], \tag{2}$$

puis pour la composante H_h (lumière diffusée polarisée horizontalement, lumière incidente polarisée horizontalement)

$$H_h = 2\,\mathrm{KM}\,\frac{\pi}{h\mathrm{L}}\left\{\left[\delta^2\left(\frac{11}{32}\cos^2\theta - \frac{3}{16}\cos\theta + \frac{27}{32}\right) - \frac{\delta}{2}(\cos^2\theta + 3\cos\theta) + \cos^2\theta\right]\right.$$
$$\left. - \frac{2}{h^2\mathrm{L}^2}\left[\delta^2(\cos^2\theta + 3) - 2\delta(\cos^2\theta + 3\cos\theta) + \cos^2\theta\right].\right\} \tag{3}$$

On retrouve bien quand δ est nul les formules classiques. L'intensité totale qui est en général la quantité qu'on mesure se calcule simplement en faisant la somme $V_v + 2H_v + H_h$.

Contrairement à ce qui se produit quand on néglige l'anisotropie, l'angle

de diffusion θ intervient à la fois par son cosinus et la variable classique hL. Il n'est donc pas possible de représenter les résultats par des courbes universelles exprimant $1 + \cos^2 \theta/I$ en fonction de L et de δ, et il nous faudra tenir compte de la longueur des particules. A titre d'exemple, nous avons tracé sur la figure 1 les courbes donnant $1 + \cos^2 \theta/I$ en fonction de $\sin \theta/2$ dans le cas où $L/\lambda' = 1$ et pour différentes valeurs de l'anisotropie $\delta = 1$, 0,5, 0,2, 0, — 0,2, — 0,5. Alors que pour des particules isotropes ($\delta = 0$) la courbe est une droite, il n'en est plus de même lorsque l'anisotropie devient notable (elle peut varier de 0,5 à + 1).

Les résultats de mesure de l'intensité totale quel que soit le mode de représentation, sont difficilement interprétables et pourraient conduire à rejeter le modèle en bâtonnet quand l'anisotropie n'est pas négligeable. Il est, en particulier, impossible de mesurer M/L et L par la méthode classique. On voit cependant que la composante V_v ne dépend de θ que par l'intermédiaire de hL et la quantité $1/V_v$ a, en fonction de hL, un comportement asymptotique linéaire. On pourra donc par une mesure de V_v déterminer le coefficient de $1/h$ et de $1/h^2$.

Ces coefficients dépendant de δ, anisotropie apparente du bâtonnet, il faudra pour déterminer les valeurs de M et L, connaître la grandeur et le signe de δ par d'autres expériences. On déterminera δ^2 par la mesure du rapport $\rho_v = H_v/V_v$ extrapolé à angle nul, car ce rapport a pour limite $\rho_v = 3\delta^2/5 + 4\delta^2$. Le signe de δ ne pouvant être fourni par cette expérience, sera obtenu par étude du signe soit de la biréfringence d'écoulement, soit de la biréfringence électrique.

Toutes les données qu'on possède à l'heure actuelle sur la diffusion de la lumière dans les cas justiciables des considérations ci-dessus sont malheureusement incomplètes et ne permettent pas de vérifier si la correction que nous introduisons modifie l'interprétation des résultats. Des expériences sont en cours pour mettre en évidence l'importance de cet effet.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) A. GUINIER et G. FOURNET, *Small angle scattering of X Rays*, J. Wiley and Sons, 1955.
(2) H. BENOIT, *J. Polym. Sc.*, 11, 1953, p. 507.
(3) E. F. CASASSA, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 596.
(4) A. HOLTZER, *J. Polym. Sc.*, 17, 1955, p. 432.
(5) CH. SADRON, *Les nucléoprotéines*, Interscience Publ., New-York, 1959.
(6) V. LUZZATI et H. BENOÎT, *Acta Crystal.* (sous presse).
(7) P. HORN, *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 386.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

MAGNÉTISME NUCLÉAIRE. — *Sur la possibilité d'observer des phénomènes coopératifs en magnétisme nucléaire.* Note (*) de M. **Anatole Abragam**, présentée par M. Francis Perrin.

Les conditions pour l'apparition de phénomènes coopératifs en magnétisme nucléaire sont discutées et des méthodes pour leur observation sont présentées.

Alors que, grâce aux techniques de la résonance magnétique, le paramagnétisme nucléaire est à l'heure actuelle un phénomène bien connu, des effets coopératifs tels que le ferromagnétisme ou l'antiferromagnétisme nucléaire n'ont pas été observés jusqu'ici. Les raisons de cet échec sont bien connues : pour observer de tels effets, des températures comparables à l'intensité θ des interactions nucléaires spin-spin exprimées en degrés, c'est-à-dire de l'ordre de 10^{-7} °K dans des cas typiques, doivent être réalisées. Le but de la présente Note est d'examiner les perspectives pour l'observation de ces phénomènes à la lumière des résultats expérimentaux récents.

Des températures de l'ordre de 10^{-7} °K peuvent être obtenus par désaimantation adiabatique à partir de températures initiales T_i dans le domaine de 10^{-2}-10^{-3} °K et de champs H_i dans le domaine de 10^4-10^5 gauss. La température finale T_f obtenue en champ magnétique nul se calcule aisément lorsque le développement de la fonction de la partition valable pour les hautes températures ([1]) est applicable. Elle est donnée par

$$\frac{T_f}{T_i} = \frac{H_{loc}}{H_i}, \tag{1}$$

où

$$H_{loc} = \frac{k\theta}{\hbar\gamma}$$

est relié à l'hamiltonien $\mathcal{H}_{SS}$ de l'interaction spin-spin et à l'opérateur moment magnétique du système des spins nucléaires $M_z = \gamma\hbar\Sigma I_z^i$ par ([2])

$$H_{loc}^2 = \frac{\text{Trace}\{\mathcal{H}_{SS}^2\}}{\text{Trace}\{M_z^2\}}. \tag{2}$$

On peut s'attendre à des phénomènes coopératifs si la température finale T_f n'est pas grande en comparaison de θ. Supposant pour un instant que l'équation (1) est encore valable, dans ce cas (ce qui est inexact) nous obtenons la condition

$$x = \frac{\theta}{T_f} = \frac{\gamma\hbar H_i}{kT_i} \geqq 1. \tag{3}$$

En fait, on peut seulement dire que si (3) n'est pas réalisé les phénomènes coopératifs ne sont pas observables.

Les températures basses initiales T_i peuvent être obtenues en refroidissant

l'échantillon tout entier, spins nucléaires et réseau, par contact thermique par un sel paramagnétique ([3]). Dans une expérience faite sur un échantillon de cuivre, avec $T_i = 0{,}012°K$, $H_i = 30{,}4$ kgauss, le rapport x donné par (3) était 0,14, trop petit par un ordre de grandeur pour pouvoir s'attendre à des phénomènes coopératifs.

Une autre méthode pour obtenir les basses températures initiales consiste à polariser les spins nucléaires en champ élevé en employant l'effet Overhauser ([4]) ou des méthodes voisines de polarisation dynamique telles que « l'effet solide » ([5]).

La température initiale T_i du spin nucléaire est alors reliée à la température T_L du réseau par $T_L = AT_i$, où l'accroissement dynamique A de la polarisation nucléaire peut être écrit $A = s\gamma_e/\gamma$, γ_e et γ étant les facteurs gyromagnétiques, électronique et nucléaire et $|s| \leqq 1$.

Dans une expérience effectuée sur le lithium métallique ([6]) on avait obtenu

$$T_L = 1{,}5°K, \qquad H_i = 3\,300 \text{ gauss}, \qquad s \cong \frac{1}{2},$$

$$x = \frac{\gamma_e \hbar H_i}{kT_i} \simeq \frac{1}{2}\,\frac{\gamma_e \hbar H}{kT_L} \sim 0{,}15.$$

Il ne devrait pas être trop difficile dans l'étape expérimentale suivante de démarrer avec $H_i = 12\,500$ gauss, $T_L = 1{,}25°K$, $s = 0{,}75$ et donc $x \cong 1$. Dans une expérience faite sur LiF utilisant l'effet solide une valeur de x de l'ordre de 0,15 avait été obtenue pour des noyaux de ^{19}F ([7]).

Les expériences utilisant une polarisation nucléaire dynamique comme point de départ pour la désaimantation nucléaire ont en commun un certain nombre de propriétés intéressantes.

a. la longueur appréciable du temps de relaxation nucléaire (28 s pour ^7Li à 1,5°K en champ élevé) permet, pendant des temps de cet ordre, de considérer le système des spins nucléaires comme isolé du réseau et de lui attribuer quelle que soit la valeur du champ une température de spins propre. Le fait que les interactions nucléaires spin-spin sont au moins en partie dipolaires et ne commutent donc pas avec l'hamiltonien Zeeman est essentiel ([2]);

b. des températures de spins négatives aussi bien que positives peuvent être obtenues. Elles s'obtiennent tout naturellement dans la polarisation Overhauser si γ est négatif et peuvent être obtenues quel que soit le signe de γ dans l'effet solide ([5]). De plus, le renversement du signe de la température de spins peut toujours être obtenu en champ élevé par un passage rapide adiabatique.

Pour des températures négatives, on doit considérer les états du système de spin nucléaire d'énergie *maximale*. Il n'est pas inconcevable que, si en l'absence de champ, des arrangements ferromagnétiques sont observables pour des températures de spins positives, des arrangements antiferromagnétiques le soient pour des températures négatives et *vice versa*;

c. l'apparition de ferromagnétisme (ou d'antiferromagnétisme) dans des champs très bas pourrait être étudiée en observant la résonance électronique

dans le champ nucléaire H_n vu par les électrons de conduction [la raie déplacée de ([6])]. Pour des noyaux complètement alignés, ce champ H_n est de l'ordre de 80 gauss dans le lithium métallique. L'observation d'une telle résonance serait exactement symétrique de l'observation de la résonance nucléaire de ^{59}Co dans le champ électronique interne du cobalt métallique ([8]).

Une autre méthode consisterait à étudier l'absorption d'énergie de radiofréquence par le système de spin nucléaire en très bas champ et à détecter cette absorption par l'examen subséquent en champ élevé du signal nucléaire ([9]) ou même du signal électronique;

d. s'il y a ferromagnétisme, on peut se poser la question des effets dus à la forme de l'échantillon et résultant de couplages dipolaires à long rayon d'action. On peut remarquer à ce propos que, pour des noyaux de Z élevé, des couplages indirects scalaires et dipolaires à court rayon d'action peuvent avoir une intensité plusieurs fois plus grande que celle des couplages dipolaires ordinaires et conduire à des effets indépendants de la forme de l'échantillon. Un exemple intéressant est celui de InSb où l'on sait que de telles interactions existent ([10]) et où une résonance électronique extrêmement étroite avec un *g* très élevé de l'ordre de 50 a été observée ([11]), permettant d'espérer une polarisation nucléaire Overhauser.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

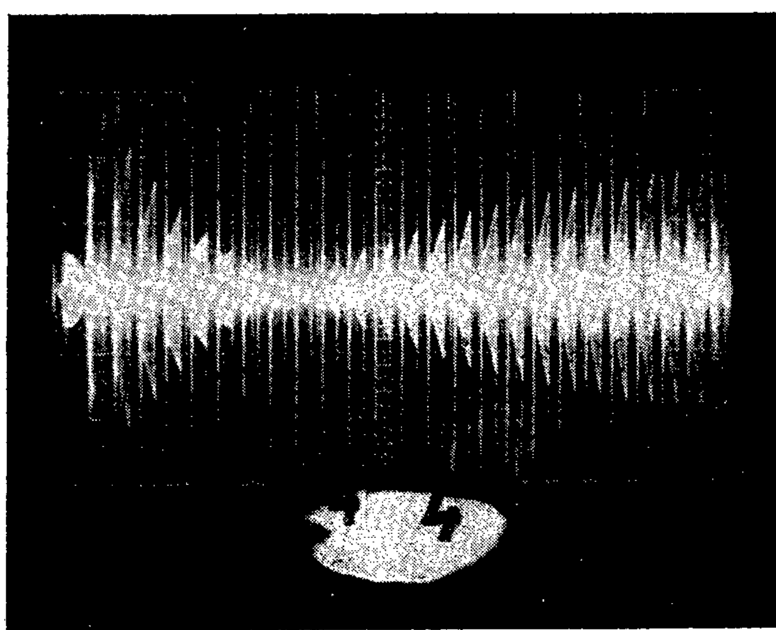
([1]) J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 320.
([2]) A. Abragam et W. G. Proctor, *Phys. Rev.*, **109**, 1958, p. 1441.
([3]) M. V. Hobden et N. Kurti, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 1092.
([4]) C. Kittel, *Proceeding of the Kamerlingh Onnes Conference*, Supplément à *Physica*, septembre 1958.
([5]) A. Abragam et W. G. Proctor, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2253; M. Borghini et A. Abragam, *Comptes rendus*, **248**, 1959, p. 1803.
([6]) C. Ryter, *Phys. Rev. Letters* (à paraître).
([7]) M. Borghini, Communication privée.
([8]) A. C. Gossard et A. M. Portis, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 164.
([9]) A. G. Anderson, *Phys. Rev.*, **115**, 1959, p. 863.
([10]) R. G. Shulman, J. M. Mays et D. W. Mc Call, *Phys. Rev.*, **100**, 1955, p. 692.
([11]) G. Bemski, *Phys. Rev. Letters*, 4, 1960, p. 62.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Une méthode de mesure de* T_1 *par échos de spin.* Note (*) de MM. **Attila Csaki** et **Georges Béné**, transmise par M. Louis Néel.

Après renversement de la magnétisation, le retour à l'équilibre de la composante longitudinale est mesuré par une série d'impulsions. On enregistre toute la courbe en une seule fois, sans expositions multiples.

Dans une molécule donnée, les temps de relaxation T_1 des noyaux peuvent varier suivant le groupement dans lequel ils se trouvent ([1]). Si les raies de résonance de ces groupes sont très rapprochées, la courbe de décroissance sera caractérisée par plusieurs constantes T_1. Même dans le cas où il n'y a qu'un seul T_1 on peut avoit intérêt à enregistrer toute



Cyclohexane. Balayage, 1 s/cm (non linéaire pendant les échos). Ici la première séquence triple est remplacée par une impulsion unique de 180°.

la courbe, pour des raisons de précision de mesure. A cet effet on peut adapter la méthode du passage adiabatique rapide ([2]) $dH_0/dt \ll |\gamma| H_1^2$ mais la mesure est faite en présence du champ haute fréquence, ce qui nécessite une compensation souvent délicate de la fuite. La méthode des échos rotatoires ([3]) donne $1/T = 1/2\,[(1/T_1) + (1/T_2)]$ également en présence du champ H.F.. Une mesure indépendante de T_2 permet d'en tirer T_1, mais si T_2 est sensiblement inférieur à T_1, la précision se trouve affectée. Pour éviter cet inconvénient nous proposons une série d'impulsions, la première de 180° et les suivantes $\geqq 180°$ mais avec déphasage de π au milieu de chacune. On obtiendra ainsi directement $1/T_1$.

Des mesures de T_1 en l'absence du champ H. F. peuvent se faire selon la méthode des échos stimulés de Hahn ([4]), ou celle de Carr et Purcell avec des impulsions 180°, 90° ([5]). Dans les deux cas on répète la mesure à des intervalles longs par rapport à T_1. Si T_1 est grand (par exemple 20 s

pour le benzène) ceci exige une bonne stabilité de l'émetteur et du champ statique H_0.

Nous utilisons une série d'impulsions triples 90°, 180°, 90°. Dans chaque séquence, les deux impulsions de 90° sont symétriques par rapport à celle de 180°. Les séquences de durée $2\tau_1$ sont répétées à des intervalles τ_2 tels que $T_1 > \tau_2 \gg 2\tau_1$. Si, en outre on a la condition $T_2 \gg 2\tau_1$, la valeur instantanée de la magnétisation $M_z(t)$ reste pratiquement inchangée pendant chaque séquence. La première impulsion de 180° est déphasée de $\pi/2$ par rapport à toutes les autres ([6]). Pendant la première séquence, la magnétisation $M_z(0)$ (valeur d'équilibre) passe d'abord de la direction $+z$ du champ H_0 au plan xy, puis à l'instant où l'amplitude de l'écho est maximale, la seconde impulsion de 90° la tourne vers $-z$. Dans les séquences ultérieures, la magnétisation $M_z(t)$ passe de $-z$ (et plus tard de $+z$) vers le plan xy et sous l'effet de la seconde impulsion de 90°, revient à sa direction initiale. On observe la première moitié des échos. Il est avantageux d'étaler le balayage de l'oscilloscope pendant la durée des échos.

D'autres séquences sont possibles, comme par exemple 90°, 180° déphasé de $\pi/2$, $-$ 90°, qui sont moins sensibles aux éventuelles erreurs de réglage.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

([1]) G. W. Nederbragt et C. A. Reilly, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 1110.
([2]) L. E. Drain, *Proc. Phys. Soc.* (London), 62 A, 1949, p. 301.
([3]) I. Solomon, *Phys. Rev. Letters*, 2, n° 7, 1959, p. 301.
([4]) E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 580.
([5]) H. Y. Carr et E. M. Purcell, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 630.
([6]) S. Meiboom et D. Gill, *Rev. Sc. Instr.*, 29, 1958, p. 688.

(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Institut de Physique expérimentale, Genève.)

NEUTRONIQUE EXPÉRIMENTALE. — *Sur une méthode pour augmenter la luminosité d'un spectromètre à temps de vol pour neutrons lents.* Note (*) de M. **Daniel Cribier** présentée par M. Francis Perrin.

On décrit le principe d'un spectromètre à temps de vol pour neutrons lents pour proposer un dispositif permettant d'augmenter la luminosité d'un tel appareil sans en diminuer le pouvoir de résolution.

Le fonctionnement d'un spectromètre à temps de vol pour neutrons lents est basé sur le principe suivant : toutes les T millisecondes (ms) un système mécanique M (*fig.* 1), appelé « monochromateur-pulsateur », laisse passer un faisceau de neutrons quasi monoénergétiques pendant τ microsecondes (μs); les neutrons d'un paquet sont diffusés par l'échantillon E au temps $t \pm \tau/2$;

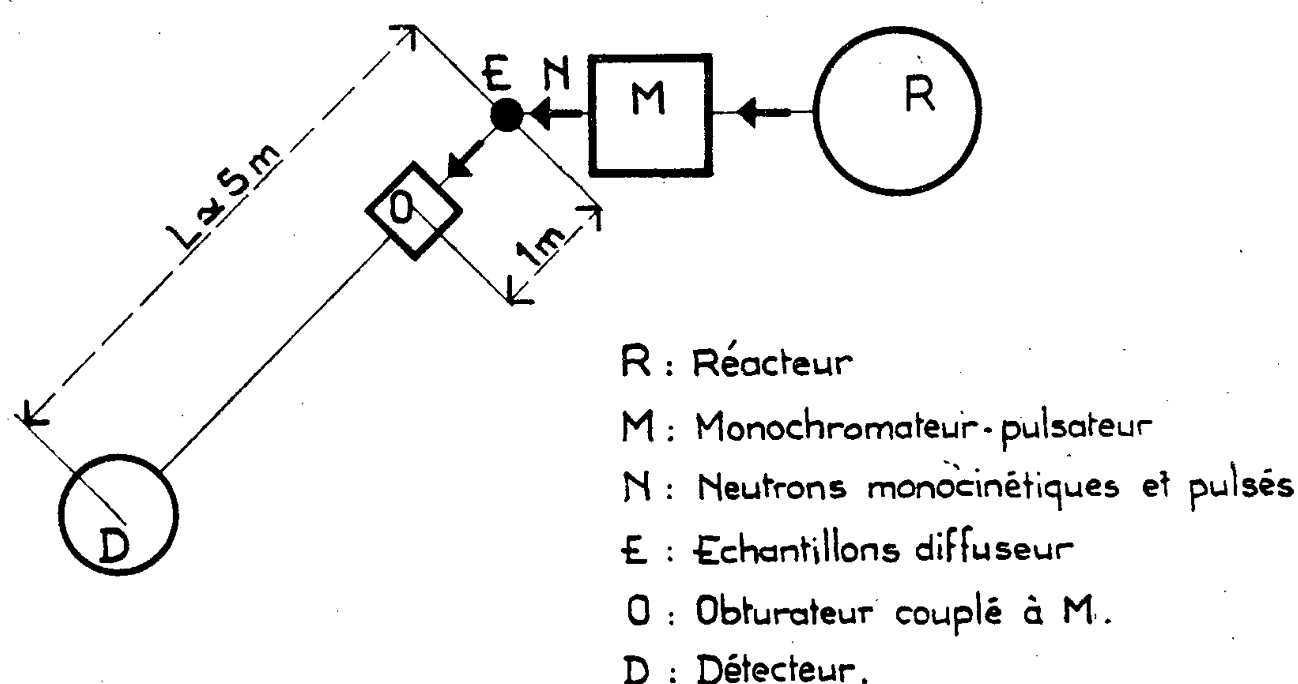


Fig 1 – SCHÉMA D'UN SPECTROMÈTRE A TEMPS DE VOL.

pour connaître l'énergie des neutrons diffusés, on mesure le temps de vol de chaque neutron détecté, sur la base de longueur L entre l'échantillon E et le détecteur D.

L'incertitude sur la vitesse des neutrons diffusés est égale à τ/L. L'appareil aura donc une bonne résolution si τ/L est très petit, mais alors le faisceau de neutrons issu du réacteur n'est utilisé qu'une faible fraction du temps égale à τ/T de l'ordre de 1/50e.

La durée τ du paquet doit rester courte; l'intervalle de temps T entre deux paquets est choisi en fonction du temps nécessaire à l'analyse du spectre des neutrons diffusés.

En effet, si, par exemple, les temps de vol des neutrons diffusés varient entre 200 $\mu s.m^{-1}$ et la valeur du temps de vol des neutrons incidents, 1 200 $\mu s.m^{-1}$, et si l'on utilise une base de longueur $L = 5$ m, les neutrons issus d'un même paquet atteindront le détecteur entre le temps $t_0 + 1$ ms et $t_0 + 6$ ms. Le temps nécessaire à l'analyse sera donc de $T = 5$ ms si

l'on veut éviter que des neutrons lents issus d'un paquet n'arrivent sur les détecteurs en même temps que les neutrons rapides issus du paquet suivant.

Nous nous proposons de diminuer le temps T pour augmenter la luminosité de l'appareil.

En général, on souhaite observer une partie seulement du spectre des neutrons diffusés. On peut alors réduire le temps d'analyse, donc diminuer le temps T, à la condition d'ôter du faisceau diffusé les neutrons indésirés sur le détecteur. Pour cela, il suffit de placer, à une certaine distance d, après l'échantillon un simple obturateur mécanique, qui laissera passer seulement les neutrons dont la vitesse est intéressante.

Par exemple, dans le cas cité précédemment, si l'on s'intéresse aux neutrons diffusés très inélastiquement, dont le temps de vol est compris entre 200 et 400 $\mu s.m^{-1}$, l'obturateur O, synchronisé avec le système M placé à 1 m de l'échantillon E, sera ouvert au temps $t + 300 \pm 100\ \mu s$ et fermé pendant le reste du cycle. Ainsi, l'analyse en énergie des neutrons atteignant le détecteur ne demandera plus que 1 ms; le temps T sera divisé par le facteur 5, ce qui revient à augmenter par un facteur 5 la luminosité de l'appareil.

Nous allons prochainement monter un tel système sur le spectromètre à temps de vol utilisé à Saclay, dont la mécanique a été conçue et décrite par G. Gobert et B. Jacrot [1].

(*) Séance du 27 juin 1960.

[1] G. GOBERT et B. JACROT, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 51 A.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

SPECTROCHIMIE. — *Dosage simultané du baryum et du strontium dans les roches silicatées, par la méthode d'addition en spectrographie d'émission dans l'arc électrique.* Note de (*) M. **Victor Gabis**, présentée par M. Jean Wyart.

Pour éviter les causes d'erreurs systématiques inhérentes à d'autres méthodes spectrographiques, la technique des additions successives a été utilisée pour le dosage du baryum et du strontium dans les roches silicatées. On a montré que l'état chimique sous lequel se trouve l'échantillon analysé n'influence pas les résultats.

Le dosage du baryum et du strontium à l'état de traces dans les roches silicatées a été l'objet de nombreuses études. Parmi les différentes méthodes de dosage (colorimétrie, photométrie de flamme, spectrographie d'émission dans l'arc, spectrophotométrie de fluorescence X), c'est la spectrographie d'émission dans l'arc qui a été le plus utilisée. Dans cette méthode, pour le cas du baryum par exemple, au produit à analyser on ajoute un élément de référence, palladium, lanthane ou chrome et l'on mesure le rapport des intensités des raies émises par le baryum et l'élément de référence. A l'aide d'une courbe d'étalonnage préalablement établie, on en déduit la concentration du baryum. L'avantage de cette méthode est qu'elle est rapide et que les résultats sont reproductibles. Son inconvénient est de faire appel à des étalons dont la composition chimique et l'état cristallochimique ne sont pas identiques à ceux de l'échantillon à analyser. Il peut en résulter des erreurs systématiques.

C'est la raison pour laquelle nous avons mis au point une technique d'addition en spectrographie d'émission. Elle consiste à ajouter simultanément au produit à analyser des quantités connues de baryum et de strontium. On mesure ensuite les intensités des raies émises par le baryum et un élément présent dans l'échantillon, magnésium par exemple; on fait le rapport de ces intensités et ceci pour différentes quantités de baryum ajouté. Si l'on porte l'intensité relative du baryum en ordonnées et la concentration de baryum ajouté en abscisses, on obtient une droite qui coupe l'axe des abscisses à gauche de l'origine. La distance entre ce point de coupure et l'origine des abscisses donne la concentration du baryum dans l'échantillon analysé. On opère de la même façon pour le strontium.

Cette méthode admet, comme on le voit, un rapport linéaire entre l'intensité relative et la concentration du baryum et du strontium. Nous avons vérifié qu'il en est bien ainsi, en mesurant l'intensité relative du baryum et du strontium, pour des concentrations croissantes, sous forme de chlorures dans KCl, de sulfates dans K_2SO_4 dilué dans du graphite, d'oxydes dans un verre au borax dilué dans du graphite. Cependant,

ce rapport cesse d'être linéaire à partir d'une certaine concentration. Cela est dû à l'autoabsorption qui apparaît dans le cas du baryum pour une concentration de 150.10^{-6} aussi bien pour la raie 4 554,04 Å que pour la raie 4 934,09 Å. Pour l'analyse de nos échantillons nous avons donc toujours procédé à une forte dilution avec du graphite (ou un sel) pour éviter l'absorption.

La méthode d'addition suppose d'autre part que le baryum et le strontium présents dans la quantité ajoutée sont sous la même forme chimique que le baryum et le strontium présents dans l'échantillon à analyser. Dans nos expériences, nous avons toujours statisfait à cette condition. Nous avons aussi cherché si la forme chimique de l'échantillon influençait les résultats. Trois séries d'essais ont été effectuées sur une argile oligocène du bassin du Puy-en-Velay. Dans la première, nous avons transformé l'argile en chlorures par une attaque chlorofluorhydrique. Les additions de baryum et de strontium ont été faites à l'état liquide au cours de l'attaque. KCl servait à la dilution. Dans une deuxième série d'essais, l'argile était transformée en sulfates par une attaque sulfofluorhydrique. Les additions ont d'abord été faites à l'état liquide au cours de l'attaque; les résultats n'ayant pas été satisfaisants, nous avons ensuite effectué les additions en imprégnant le graphite servant à la dilution par une solution de chlorures de baryum et de strontium, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique. Dans la troisième série, nous avons calciné l'argile et lui avons ajouté de l'oxyde de baryum. D'autre part, nous avons effectué des additions de baryum et de strontium sous forme de sulfates par imprégnation du graphite servant à la dilution.

Pour toutes ces expériences, nous avons opéré en excitation anodique par courant continu stabilisé, d'intensité 4,5 A pour les argiles ayant subi une attaque acide, d'intensité 7,5 A pour les argiles calcinées. Le spectrographe était à optique de quartz, de grande dispersion et muni d'un secteur tournant logarithmique. Les spectres photographiés sur plaques ont fourni la caractéristique d'émulsion (en appliquant la transformation de Seidel) et ont permis d'en déduire l'intensité des raies étudiées. Le fond étant parfois important, nous avons effectué la correction nécessaire. Nous avons utilisé les raies suivantes : Ba 4 554,04 Å, Sr 4 607,33 Å. Comme raies de référence, nous avons choisi Mg 5 183,62 Å et dans le cas des chlorures K 5 782,60 Å. Pour chaque analyse, quatre fractions d'échantillon étaient préparées, une sans addition et trois avec addition croissante de baryum et de strontium. Pour chacune d'elles, nous faisions trois spectres. L'intensité relative des raies du baryum et du strontium dans chaque fraction est donnée par la moyenne arithmétique des trois mesures. Pour construire la droite de dosage passant le plus près des quatre points ainsi obtenus, nous avons utilisé la méthode des moindres carrés.

Voici les résultats obtenus :

	Ba.10⁻⁶.	Sr.10⁻⁶.
Argile sous forme de chlorures + Cl_2Ba, Cl_2Sr..........	800	450
» » » de sulfates + SO_4Ba, SO_4Sr..........	850	340
» » » d'oxydes + BaO....................	910	-
» » » d'oxydes + SO_4Ba, SO_4Sr...........	770	400

Le plus ou moins bon alignement des points expérimentaux par rapport à la droite de dosage renseigne sur la reproductibilité du dosage. Elle est de l'ordre de 10 % pour le baryum et 15 % pour le strontium, quelle que soit la technique utilisée. Cependant les résultats les plus reproductibles ont été obtenus lorsque la roche est mise sous forme de sulfates et que l'addition est faite par imprégnation du graphite. On trouve dans ce cas un coefficient de variation égal à 8,5 % pour le baryum et 14 % pour le strontium.

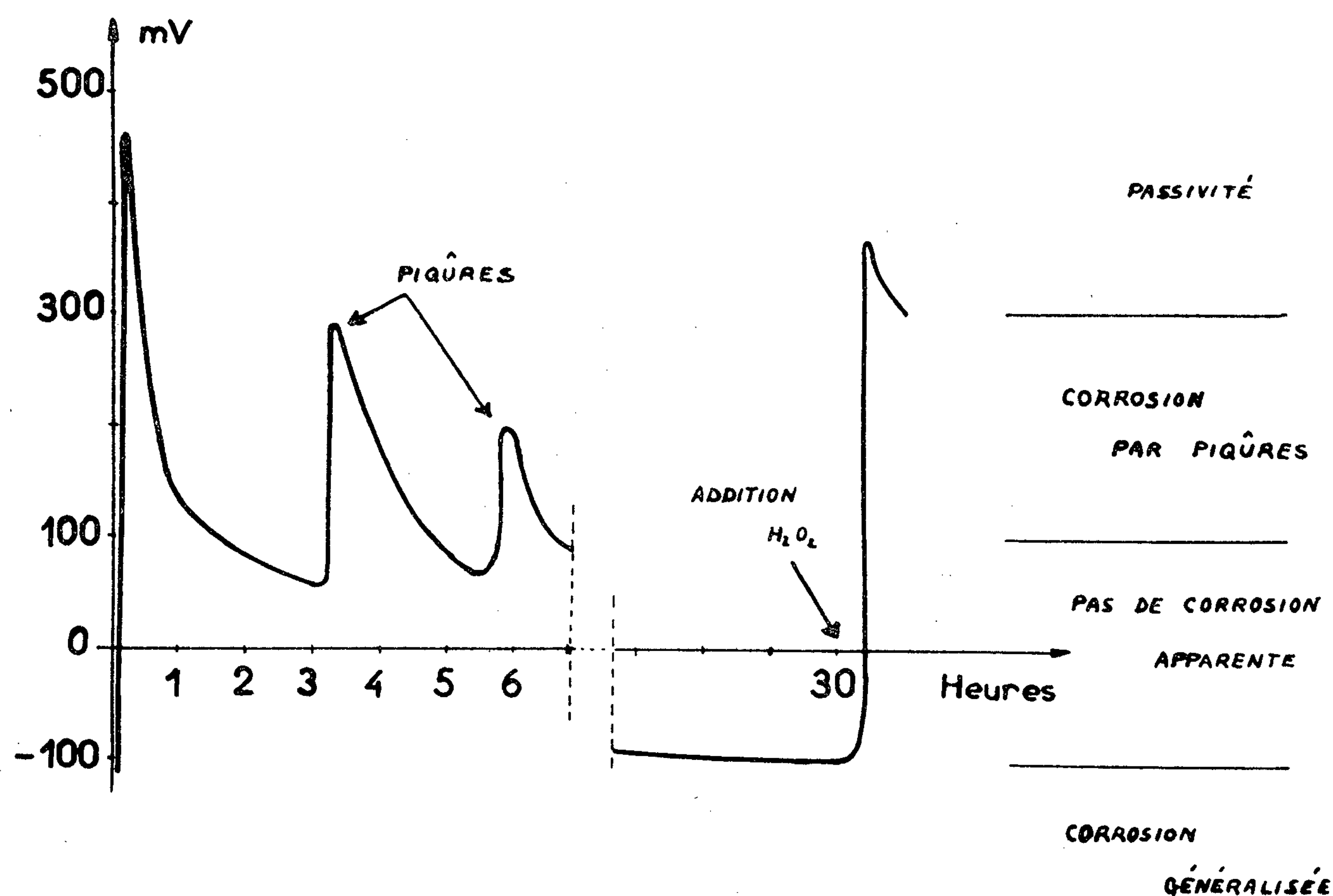
Il ressort du tableau ci-dessus que les valeurs moyennes obtenues suivant les différents modes opératoires sont proches les unes des autres et que les écarts entre ces valeurs sont du même ordre de grandeur que la dispersion des résultats pour un mode opératoire donné. Des résultats aussi voisins obtenus dans des conditions expérimentales si différentes excluent la possibilité d'erreurs systématiques et, en l'absence d'une vérification par dosage chimique, garantissent la précision de la méthode.

(Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris.)

(*) Séance du 4 juillet 1960.

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Étude électrochimique de la corrosion par piqûres des aciers inoxydables en milieu acide.* Note (*) de Mlle **Suzanne Menascé** et M. **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

On propose généralement pour les différents modes de corrosion des aciers inoxydables, une classification en fonction du pH du milieu d'attaque ([1]), ([2]) : généralisée pour les pH acides, inexistante pour les pH basiques, la corrosion se localiserait sous forme de piqûres dans le cas des pH neutres. Nous avons cependant pu observer que ce dernier type de corrosion s'établissait également dans des milieux acides au contact desquels l'acier présente un potentiel électrochimique de métal noble. Ces milieux sont constitués par des solutions diluées d'acide chlorhydrique additionnées de faibles quantités d'eau oxygénée.



Nos mesures de potentiel ont toujours été effectuées en circuit ouvert, afin d'éviter toute cause d'irréversibilité étrangère à l'acier. Nous avons opéré sur des échantillons hypertrempés, polis électrolytiquement, passivés à l'air. D'autre part, toutes les valeurs sont données par rapport à une électrode de référence au calomel.

Dans les solutions d'acide chlorhydrique sans addition, il se produit une corrosion généralisée des aciers inoxydables 18-8 et leur potentiel de dissolution se situe au-dessous de — 100 mV par rapport à l'électrode

étalon au calomel. L'addition d'une faible quantité d'eau oxygénée provoque une montée rapide et très importante du potentiel jusqu'à une valeur de l'ordre de + 500 mV (*fig.* 1), traduisant un certain degré de passivation de l'acier. Toutefois, cet état n'est pas stable; en effet, le potentiel diminue progressivement. Au cours de cette décroissance, l'ensemble de la surface garde son poli. Pourtant, lorsque le potentiel se place dans un domaine de valeurs comprises entre + 300 et + 100 mV (ce qui correspond à un potentiel de métal encore noble) il apparaît des piqûres, plus particulièrement dans le cas des aciers au titane; ces piqûres seraient provoquées par des faiblesses locales de la couche de passivation, s'accentuant au cours du temps. La formation des piqûres coïncide avec des remontées brutales du potentiel.

Dans la suite de l'évolution, entre + 100 et — 100 mV environ, la différence de potentiel entre l'ensemble de la surface et les points anodiques n'est plus suffisante pour engendrer des piqûres : la surface demeure polie jusqu'à ce que soit atteinte la valeur du potentiel de dissolution dans l'acide chlorhydrique sans addition. C'est alors que commence la corrosion généralisée, à moins qu'une nouvelle addition d'eau oxygénée n'évite ce phénomène en provoquant une nouvelle augmentation du potentiel. Si cette augmentation atteint une valeur suffisante, la corrosion par piqûres pourra éventuellement reprendre.

En conclusion, nous montrons que la corrosion par piqûres des aciers inoxydables 18-8 peut se produire dans des milieux acides rendus passivants ou pouvant conserver la passivité de l'acier. Elle s'observe uniquement dans un domaine de potentiels situé entre 300 et 100 mV environ. La figure schématise la succession des phénomènes de corrosion apparaissant au cours de l'évolution du potentiel électrochimique.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

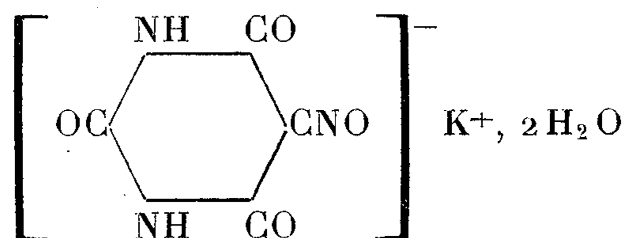
(1) L. Colombier, *IIIe Colloque de Métallurgie Spéciale sur la corrosion, Centre d'Études nucléaires de Saclay, Juillet* 1959.

(2) N. D. Greene et M. G. Fontana, *Corrosion*, 15, janvier 1959, p. 25 *t*-44 *t*.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

RADIOCRISTALLOCHIMIE. — *Les violurates alcalins* [1]. *Violurate dihydraté de potassium.* Note (*) de M. **Hugues Gillier**, présentée par M. Paul Pascal.

Le violurate dihydraté de potassium,



est obtenu, en solution aqueuse, par action en quantité stœchiométrique de la potasse sur l'acide violurique. Les cristaux, de couleur bleu-violet, se présentent sous la forme de belles plaquettes donnant une extinction droite à la lumière polarisée.

L'étude aux rayons X a montré que la maille possédait la symétrie du groupe spatial monoclinique $P\,2_1/a$. En désignant respectivement par OX et OY les axes rectangulaires dirigés suivant la longueur et la largeur de la plaquette, on obtient pour les paramètres les valeurs suivantes (λK_α du cuivre $= 1,542$ Å) :

$$a = 6,47\text{ Å},\quad b = 11,93\text{ Å},\quad c = 11,39\text{ Å},$$
$$\beta = 107^\circ 30',\quad V = 838,5\text{ Å}^3.$$

La comparaison de la densité théorique $\rho_x = 1,54$ du sel anhydre à la densité mesurée $\rho_m = 1,81$ fait apparaître un résidu pouvant être attribué à la présence de deux molécules d'eau par molécule de violurate de potassium ($\rho_{x,\,2H_2O} = 1,82$). Une étude à la thermobalance a confirmé leur existence.

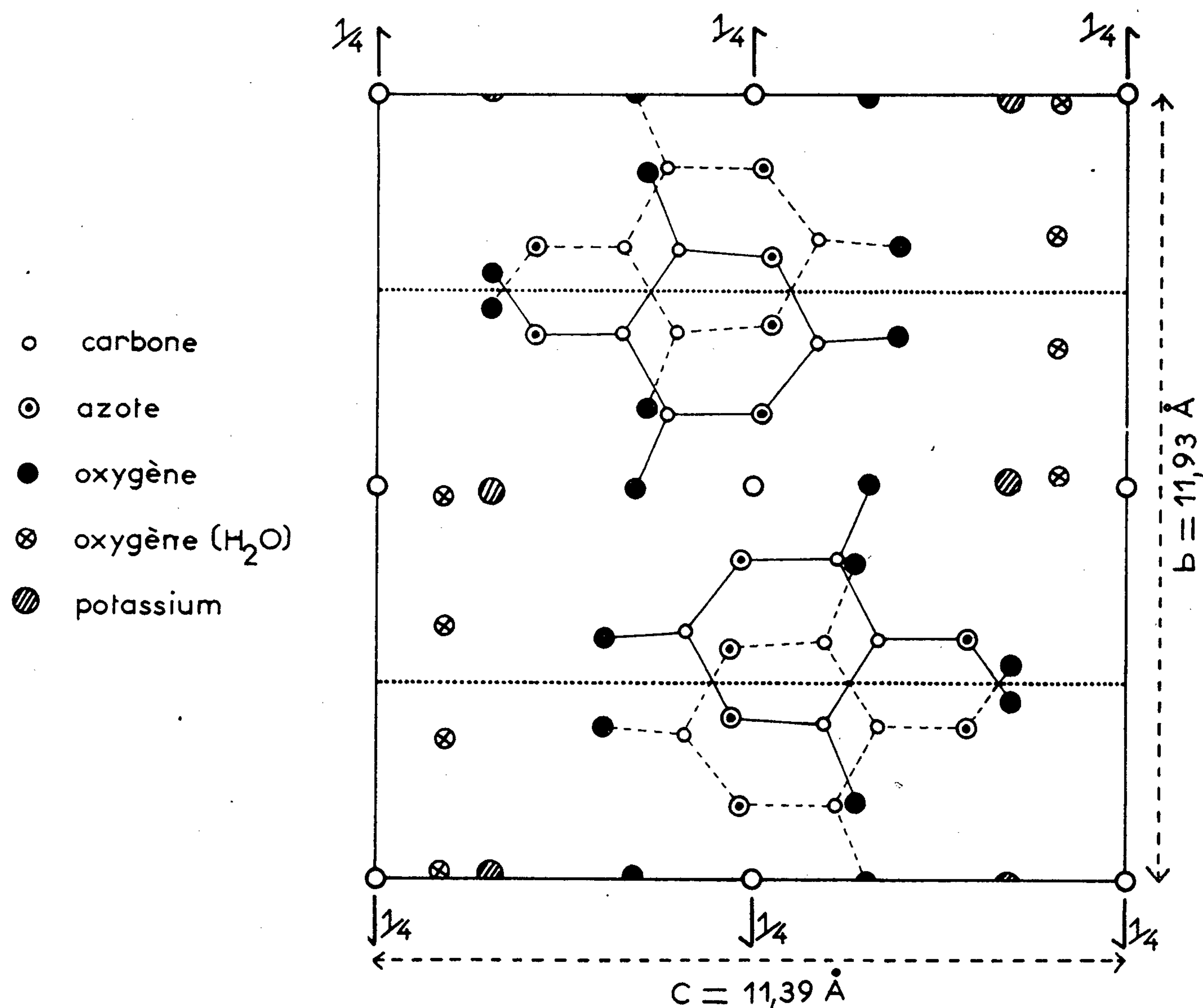
Il est à noter que les cristaux de violurate dihydraté de potassium sont fréquemment maclés, les deux éléments de macle du cristal ayant en commun le plan réticulaire XOY.

La structure proprement dite a été abordée par les projections de Patterson sur les plans perpendiculaires aux trois axes cristallographiques. Celles-ci ont montré que le plan moyen de la partie organique de la molécule était grossièrement parallèle au plan YOZ. En utilisant en outre des sections de Patterson aux cotes $x = 0$ et $x = 1/2$, les coordonnées de l'atome de potassium exprimées en fraction de maille ont pu être fixées à

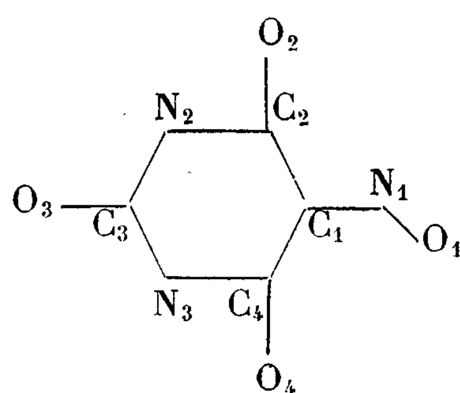
$$x = 0,25,\quad y = 0,\quad z = 0,15.$$

L'application de la méthode de l'atome lourd sur le plan YOZ, seul vraiment utilisable en raison de l'orientation de la molécule, s'est révélé assez décevante : la coordonnée $y = 0$ de l'atome de potassium ne fait pas intervenir les facteurs de structure — non négligeables — d'indice k impair sur le plan $0kl$; en outre, l'enchevêtrement des sommets dû à la

superposition de deux molécules rend l'interprétation de la projection assez aléatoire. C'est pour éliminer ce dernier inconvénient qu'on a utilisé, avec la méthode de l'atome lourd, une projection partielle de densité électronique comprise entre les cotes $x = 0$ et $x = 1/2$. On pouvait espérer, en effet, compte tenu de la position $x = 0{,}25$ du potassium, éviter les superpositions. Divers essais ont permis de localiser la partie organique et d'aboutir à la projection de densité électronique de la totalité de la maille sur le plan YOZ (*figure*).



La coordonnée x des atomes a été déterminée par des sections de densité électronique perpendiculairement à l'axe binaire. Au stade actuel et dans l'attente d'un raffinement éventuel sur ordinateur I. B. M. 704, les coordonnées obtenues sont les suivantes, en adoptant le numérotage conventionnel ci-dessous :



	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
K	0,26	0,99	0,15
O_1	0,2	0,23	0,15
N_1	0,16	0,30	0,21
C_1	0,20	0,30	0,33
C_2	0,21	0,41	0,39
O_2	0,19	0,50	0,34
N_2	0,25	0,40	0,51
C_3	0,26	0,31	0,59
O_3	0,28	0,31	0,70
N_3	0,26	0,21	0,52
C_4	0,23	0,20	0,40
O_4	0,22	0,10	0,36
$(H_2O)_1$	0,50	0,82	0,09
$(H_2O)_2$	0,17	0,01	0,91

Le raffinement de la structure permettra de fournir ultérieurement toutes les données définitives avec leur précision.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) Dans la Note parue sur le violurate de rubidium (*Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2812) outre l'absence d'une figure qui sera publiée ultérieurement, donnant les distances interatomiques dans la partie organique de la molécule, il s'est glissé quelques erreurs : ainsi l'angle β a pour valeur 85° 40′; la coordonnée x des atomes O_1 et O_4 marquée positive est en réalité négative et la coordonnée y de l'atome de rubidium a pour valeur 0,2415 et non 0,245.

(*Laboratoire de Chimie cristallographique du C. N. R. S.,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude des conditions de précipitation de faibles traces de fer dans l'aluminium.* Note (*) de M. **Frédéric Montariol**, présentée par M. Georges Chaudron.

La mesure de la résistance électrique à la température de l'hydrogène liquide permet de suivre la mise en solution solide ou la précipitation de traces de fer présentes dans l'aluminium très pur, la solubilité de cette impureté étant seulement de 9.10^{-6} à 400° C ([1]), ([2]). Lorsque des échantillons d'aluminium de titre global 99,99 % contenant $30,10^{-6}$ de fer sont soumis à des recuits isochrones à des températures croissantes, la résistivité s'élève de la valeur $R_{20,4^\circ K}/R_{ambiante} = 2\,000.10^{-6}$ correspondant à un recuit à 400° C jusqu'à la valeur $3\,000.10^{-6}$ observée après recuit à 600° C, par suite de la dissolution de la fraction du fer se trouvant à l'état précipité à 400° C.

On a constaté que si l'on soumet à un revenu de 40 jours à 400° C un fil d'aluminium préalablement recuit à 600° C et trempé à l'air, la résistivité ne baisse que très peu et ne rejoint pas la valeur présentée par un échantillon où la précipitation a atteint la valeur d'équilibre correspondant à la solubilité à 400° C. On a donc une sorte de retard au phénomène de précipitation du fer, qu'on peut attribuer à la faiblesse de sa concentration.

Sachant qu'un écrouissage favorise la redistribution et la précipitation des impuretés, nous avons soumis des échantillons d'aluminium de titre 99,99 % à un tréfilage produisant une réduction de section de 95 % suivi de mises en température selon des processus différents et d'un recuit de 4 jours à la température de 400° C.

Deux groupes d'échantillons ont été étudiés : l'un provenant du tréfilage d'un barreau homogénéisé par recuit préliminaire à 600° C, l'autre provenant d'un barreau présentant des ségrégations interdendritiques importantes des impuretés.

Pour chacun de ces groupes, trois sortes de traitements ont été appliqués :

1° Les fils obtenus sont soumis à des recuits isochrones de 4 jours à des températures croissant de 50 en 50°; à la fin de chaque recuit, les fils sont sortis du four et refroidis à l'air et leur résistivité mesurée.

2° Les fils sont introduits dans le four chaud et amenés ainsi brutalement à 400° C, puis maintenus 4 jours à cette température.

3° Les fils placés dans un four froid sont amenés en 3 h à 400° C et maintenus ensuite 4 jours à cette température.

Les résultats des mesures de résistivité électrique sont reportés sur le tableau.

Influence des conditions de recuit à 400° C sur la résistivité électrique de fils d'aluminium.

Résistivité électrique $= \frac{R_{20,4°K}}{R_{ambiante}} . 10^6$.

Nature du recuit.	Al 99,99 % contenant 0,003 % de fer. Homogène.	Dendritique.	Al 99,99 % additionné de 0,03 % de fer.
Métal avant écrouissage......	2 800	1 680	
Échantillons écrouis puis recuits 4 jours à 600° C......	2 900 à 3 100	3 000	20 600
Recuit à 600° C puis revenu 40 jours à 400° C..........	2 800 à 2 900	–	4 370
Échantillons écrouis puis recuits 4 jours à 400° C.			
Montée en température :			
1° par paliers successifs de 50 en 50° C.....	1 850 à 2 000	1 580 à 1 710	3 700
2° rapide............	2 600 à 2 780	1 580 à 1 690	3 860 à 4 270
3° lente (3 h)........	2 430 à 2 560	–	–

Pour les échantillons obtenus par tréfilage du barreau homogénéisé à 600° C soumis au premier traitement, on observe après les recuits à 350 et 400° C une valeur de résistivité $R_{20,4°K}/R_{ambiante}$ comprise entre 1850 et 2 000.10⁻⁶. De 350 à 400° C, alors que la solubilité du fer passe de 3 à 9.10⁻⁶, la résistivité s'accroît de 110 à 170.10⁻⁶.

Dans le cas du deuxième traitement, la résistivité mesurée est plus élevée : 2 600 à 2 780.10⁻⁶. Elle n'évolue plus par un recuit prolongé.

Une valeur intermédiaire est rencontrée dans le cas du dernier traitement.

Ayant constaté que la recristallisation est très rapide à 400° C (90 % de l'excès de résistivité dû à l'écrouissage est éliminé en 2 mn à cette température), on peut expliquer ces phénomènes de la manière suivante : si l'on admet que la présence de défauts réticulaires favorise la diffusion des impuretés et la germination des précipités, on comprend que dans le cas du deuxième traitement, où la recristallisation est très rapide, la précipitation soit faible, faute de défauts subsistant dans le métal; alors que dans le cas du premier mode de recuit, la recristallisation étant plus lente, il reste suffisamment de défauts pour favoriser la précipitation. L'écrouissage permet ainsi la formation du précipité à des températures relativement basses de l'ordre de 250 à 350° C. La vitesse de recristallisation dans le cas du troisième traitement se trouvant comprise entre celle des deux autres, il est normal d'observer des valeurs de résistivité intermédiaires.

Dans le cas de la seconde série d'échantillons obtenus à partir d'un barreau présentant de fortes ségrégations interdendritiques, l'importance des hétérogénéités de concentration est telle que les variations de

structure se produisant au cours des différents recuits dans les zones enrichies ne modifient que de façon négligeable les résistivités électriques observées qui sont celles des zones les plus pures.

Nous avons, d'autre part, étudié le cas d'un alliage à concentration plus élevée en fer (0,034 %). On a constaté une chute de la résistivité $R_{20,4^\circ K}/R_{ambiante}$ de la valeur 20 600.10^{-6} observée après recuit à 600° C pendant 4 jours suivi de trempe à l'air jusqu'à la valeur de 4 370.10^{-6} à la suite d'un revenu de 40 jours à 400° C.

D'autres échantillons du même matériau, soumis aux traitements précédemment décrits de recuits après tréfilage, ont donné des valeurs de résistivité de 3 700.10^{-6} pour le recuit par paliers (avec un minimum de 2 850.10^{-6} après le passage à 350° C) et de 3 860 à 4 270.10^{-6} pour le traitement avec élévation brusque de la température jusqu'à 400° C.

Ceci tend à montrer qu'un simple revenu prolongé, même dans le cas de fortes teneurs, ne permet pas d'atteindre la précipitation complète ([3]) qu'un écrouissage est en mesure de produire. Une série d'écrouissages faibles alternés avec des recuits à des températures assez basses devrait conduire à de faibles valeurs de résistivité électrique caractéristiques de l'achèvement de la précipitation des impuretés insolubles.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

([1]) M. Caron, *Thèse*, Paris, 1955; *Publ. scient. et techn. Min. Air*, Fonds n° 328.

([2]) F. Montariol, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1519.

([3]) C. Crussard et F. Aubertin, *Rev. Met.*, 46, 1949, p. 661.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la pureté du fer sur son aptitude à la polygonisation après un écrouissage important.* Note (*) de M. **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans différentes Notes précédentes ([1]), ([2]), nous avons montré qu'après un écrouissage faible, de l'ordre de quelques pour-cent, suivi d'un recuit, la polygonisation constitue le seul mode de réarrangement du réseau déformé du fer pur, et en particulier du fer exempt de carbone. Cet état apparaît comme très stable puisqu'un recuit prolongé, par exemple pendant plusieurs jours à 850° C, ne permet d'observer aucune modification de la structure polygonisée, donc aucune recristallisation.

Dans un travail récent, Kochendorfer ([3]) a étudié l'évolution de la structure du fer en fonction du taux d'écrouissage et de la température de recuit. Il utilise un métal contenant différentes impuretés et en particulier 0,022 % de silicium. Le diagramme qu'il présente est en bon accord, dans ses grandes lignes, avec nos précédentes observations.

Dans cette Note, nous nous proposons d'indiquer les domaines dans lesquels se produisent la polygonisation et la recristallisation en tenant compte de la pureté du fer.

Afin d'étudier le comportement des différents échantillons de fer après écrouissage à des taux variables, nous avons réalisé l'expérience suivante : une éprouvette de forme trapézoïdale de 0,2 mm d'épaisseur est tout d'abord soumise à un recuit de recristallisation à 850° C. Elle est ensuite allongée jusqu'à la rupture. On obtient donc dans l'éprouvette un gradient d'écrouissage qui varie de zéro, dans la partir large, jusqu'à 27 % environ dans la partie où se produit la rupture. L'éprouvette est ensuite recuite pendant 48 h à 850° C.

Si l'on utilise une éprouvette de fer « Armco », différents cas peuvent se produire. Si le recuit initial dans l'hydrogène a été de faible durée, 1 h par exemple, on observe, comme il est bien connu, que la recristallisation débute dans la zone qui a subi l'écrouissage critique, soit environ 3 %. Si le recuit initial dans l'hydrogène a duré plusieurs heures, on n'observe plus la recristallisation dans la même zone de l'éprouvette mais dans celle qui a subi un écrouissage de l'ordre de 15 à 20 %. Les grains ont, dans cette région, une surface de quelques millimètres carrés. Ces cristaux présentent une sous-structure dont l'aspect est différent de celui de la polygonisation classique du fer. En effet, les blocs de la sous-structure dont les limites sont marquées par des alignements de figures de corrosion, ont des dimensions beaucoup plus importantes que celles des sous-grains habituellement observés et rappellent la sous-structure mise en évidence dans l'aluminium ([4]). Les autres cristaux qui se trouvent dans la zone de l'éprouvette qui a subi un écrouissage initial inférieur à 15 % présentent la sous-struc-

ture classique. Le comportement d'une éprouvette de fer « Armco » qui a subi un recuit préliminaire de plusieurs jours dans l'hydrogène, et dont les impuretés métalloïdiques et le carbone en particulier ont été éliminées au maximum, est très différent. On n'observe aucune zone à gros grains et l'écrouissage critique n'est donc pas inférieur à 27 %. Tous les grains de l'éprouvette présentent la structure polygonisée.





Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — (G × 2). — Fer électrolytique.
Région de l'éprouvette trapézoïdale
présentant des grains recristallisés.
Fig. 2 (G × 150). — Fer électrolytique.
Sous structure dans les grains recristallisés.

Le fer électrolytique dont la teneur en carbone est de l'ordre de 0,0018 % mais qui contient une quantité notable de chlore a un comportement comparable à celui du fer Armco initialement recuit pendant plusieurs heures. La figure 1 (G × 2) montre la zone dans laquelle on peut observer la présence de grains recristallisés de quelques millimètres carrés de surface. Ces grains présentent une sous-structure (*fig.* 2, G × 150) dont l'apparition a empêché le développement des cristaux. Les grains voisins de la zone recristallisée sont tous polygonisés.

Les éprouvettes de fer de zone fondue, dont la teneur en carbone est très basse, de l'ordre de 0,0012 %, soumises à un traitement analogue, ne présentent jamais de grossissement de grain, quel que soit le taux de l'écrouissage initial, et tous les grains ont une structure finement polygonisée (*fig.* 3, G × 260).

Ces expériences montrent donc qu'après des écrouissages élevés, il n'est possible d'observer des phénomènes de recristallisation, comme ceux

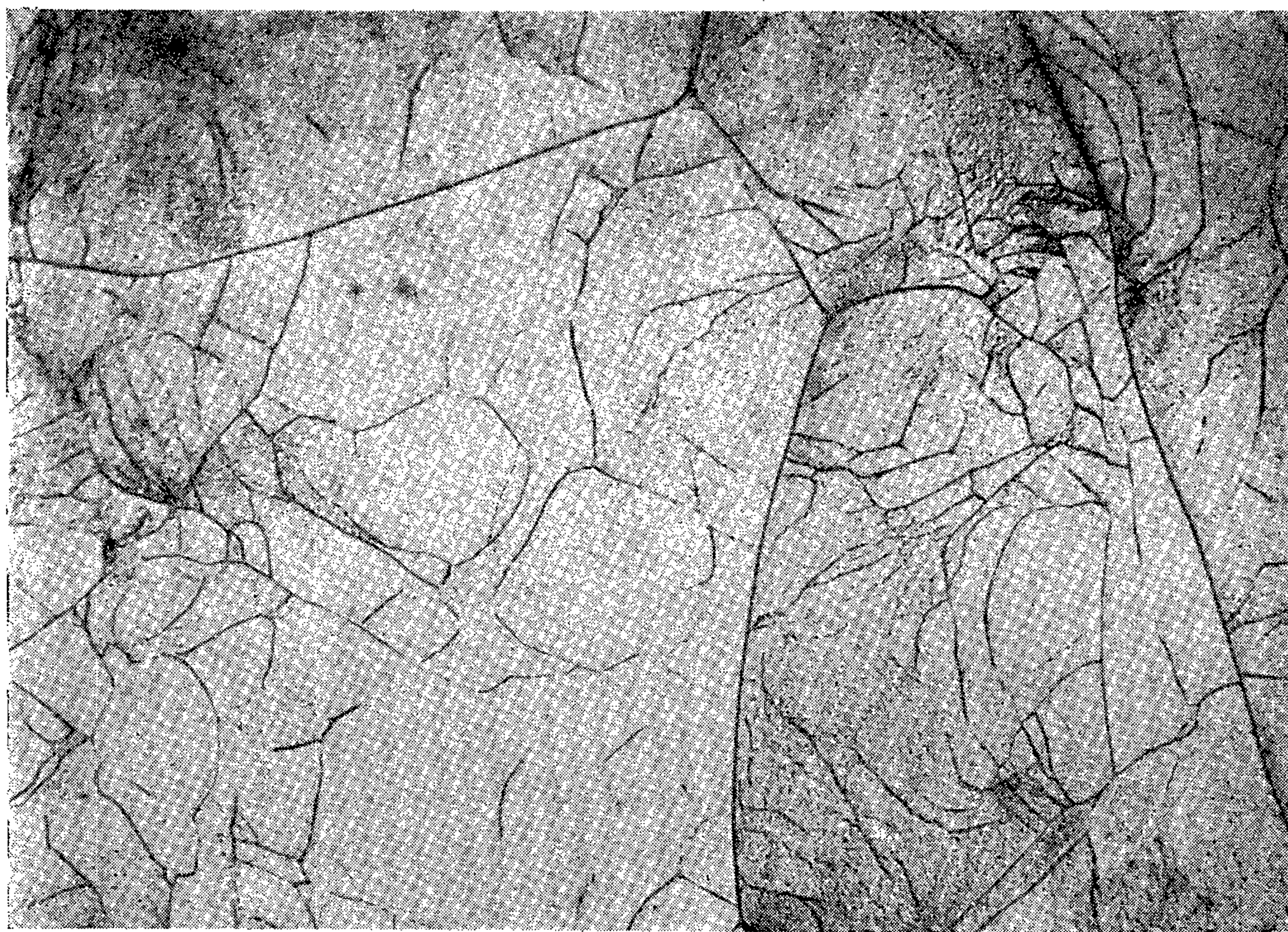


Fig. 3 (G × 260). — Polygonisation dans les cristaux de fer de zone fondue.

signalés par Kochendorfer, que si le fer est insuffisamment purifié surtout en ce qui concerne le carbone. Cette recristallisation n'aboutit d'ailleurs jamais à la formation de cristaux de grande dimension par suite du développement de la polygonisation.

Il reste toutefois à étudier si, dans du fer très pur soumis à de forts écrouissages, la polygonisation fait suite directement à l'état écroui ou si elle se produit sur des petits cristaux qui se sont formés par recristallisation. Dans ce cas, la polygonisation serait un phénomène secondaire qui s'oppose au développement des grains recristallisés.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) J. Talbot, Ch. de Beaulieu et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2162.
(2) J. Talbot, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.
(3) A. Kochendorfer et H. Ewertz, *Arch. Eisenhüttenwes*, 30, 1959, p. 441.
(4) J. Montuelle, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1174.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la phase non stœchiométrique* Ti_2S_3 : *étendue du domaine, nature des défauts, apparition d'une surstructure* Ti_8S_{12}. Note (*) de M. **Yves Jeannin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une publication antérieure sur la phase non stœchiométrique TiS_2 [1], nous avons montré comment l'existence du domaine homogène pouvait s'expliquer par l'insertion d'atomes de titane dans la maille élémentaire de structure hexagonale. L'examen de la phase Ti_2S_3, qui fait l'objet de cette Note, est présenté dans le cadre de l'étude d'ensemble des domaines homogènes qui figurent dans le système titane-soufre.

Les méthodes expérimentales, dont les détails ont déjà été exposés [1], ne seront rappelées que succinctement. Les sulfures sont préparés par chauffage, à 1000° C, en enceinte vide d'air, d'un mélange des éléments mis en proportion convenable : les produits obtenus sont homogènes et bien cristallisés. Le rapport S/Ti est vérifié par l'analyse chimique. Les études de rayons X comportent deux parties. D'une part, la méthode de monochromateur à lame de quartz courbée (Cu K_α) permet la détermination des limites de phase. D'autre part, la méthode de Debye et Scherrer en retour est utilisée pour suivre avec grande précision les variations des paramètres en fonction de la composition. La mesure des densités de ces sulfures repose sur la méthode de la poussée hydrostatique dans le 1.1.2.2-tétrabromoéthane.

Si par préparation, le rapport S/Ti est compris entre 1,377 et 1,594, on obtient une série de sulfures qui constituent une phase homogène caractérisée par une maille hexagonale de paramètres [2], [3] :

$$a = 3{,}42\ \text{Å}, \qquad c = 11{,}44\ \text{Å}.$$

Lorsque le rapport S/Ti augmente, le paramètre a décroît et le paramètre c croît (*fig.* 1), de telle façon que le volume de la maille diminue.

Avant d'analyser les propriétés de cette phase, il faut préciser les raisons qui ont conduit à choisir les limites annoncées plus haut. Du côté riche en soufre, dès que le rapport S/Ti devient supérieur à 1,594, l'examen attentif des diagrammes obtenus au monochromateur montre qu'un certain nombre de raies faibles apparaît, se juxtaposant à celles de la phase Ti_2S_3 sans que pour autant les paramètres de cette dernière cessent de varier. Notons que le diagramme de diffraction ainsi modifié est identique à celui observé au voisinage du domaine homogène TiS_2 [1]. Il y a donc une nouvelle phase homogène entre la phase Ti_2S_3 et la phase TiS_2 (*fig.* 2). Ceci conduit à reconsidérer la conclusion de Wadsley [2] qui a trouvé un passage progressif et continu de l'une à l'autre phase.

Du côté pauvre en soufre, il n'est pas possible de se fonder sur des discontinuités dans les courbes de variation des paramètres pour déterminer la limite de phase. En effet, dès que le rapport S/Ti devient inférieur à la valeur 1,377, certaines raies du diagramme de diffraction s'entourent d'une zone floue. C'est cette apparition du flou qui est considérée comme critère déterminant la limite de phase. En effet, au-delà de la valeur 1,36 du rapport S/Ti, la zone diffuse se résoud en deux ou trois raies caracté-

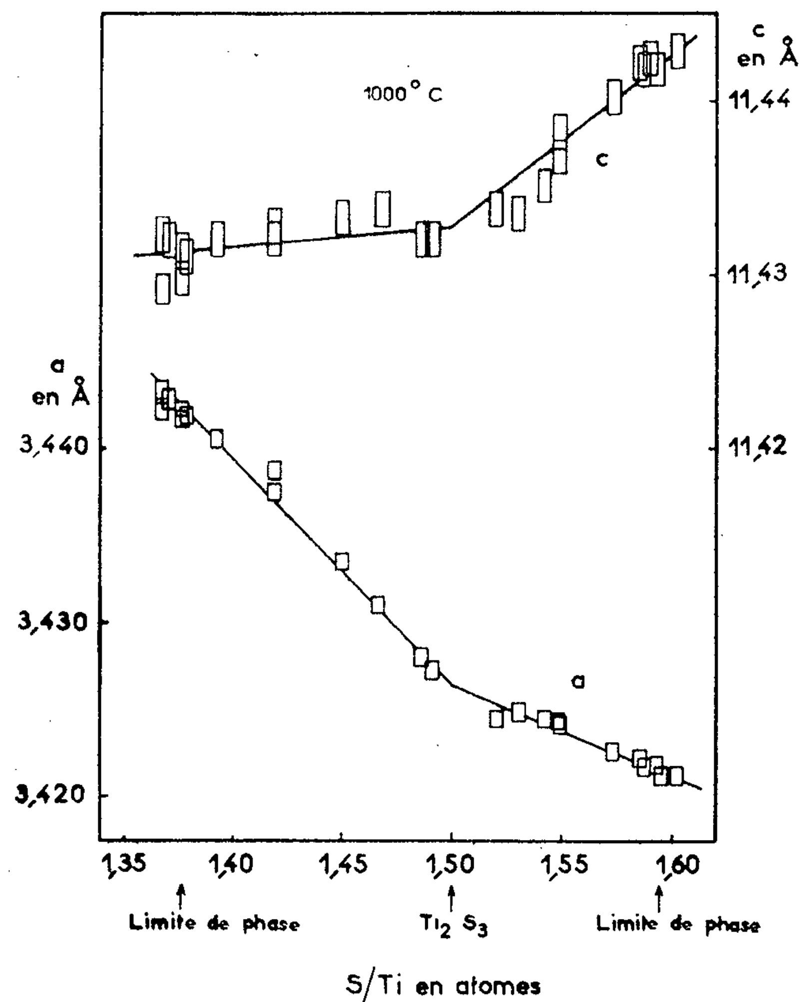


Fig. 1.

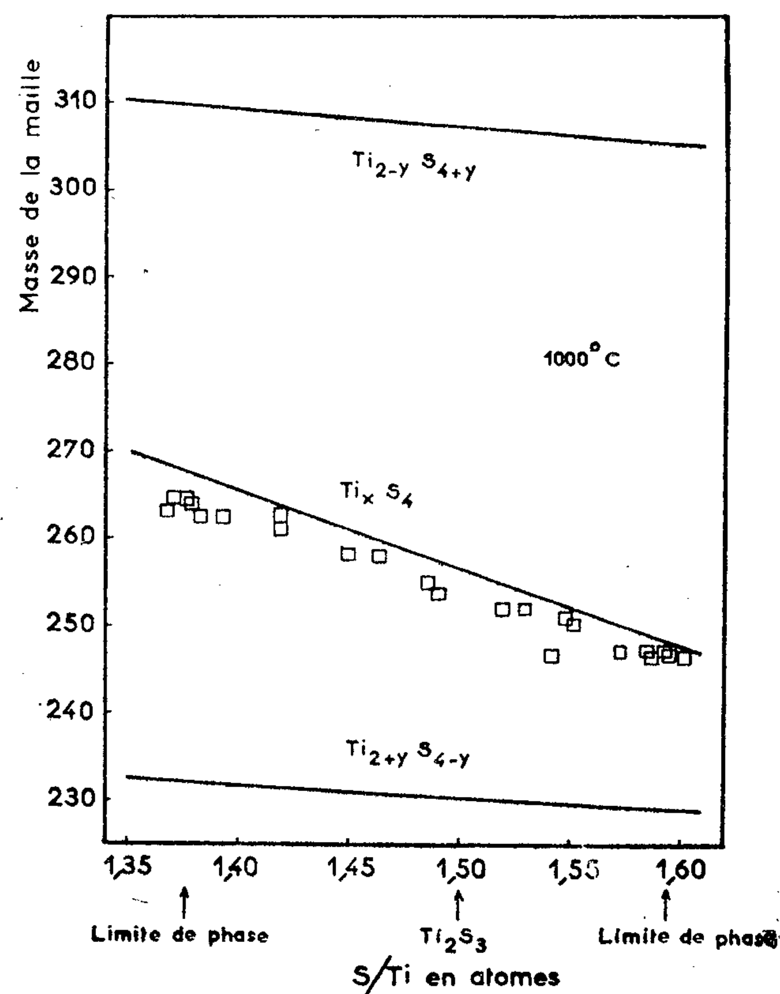


Fig. 3.

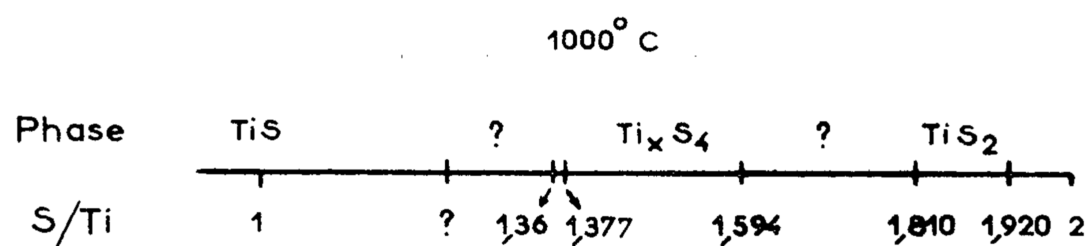


Fig. 2.

ristiques du diagramme de diffraction d'une nouvelle phase qui pourrait être, dans ces conditions, de symétrie inférieure. Notons que le sulfure de composition Ti_3S_4, choisi par Hahn et Harder pour étudier la structure hexagonale type sesquisulfure ([3]), est nettement en dehors du domaine homogène Ti_2S_3, quand la température de préparation est 1000° C. En conclusion, entre la phase Ti_2S_3 et la phase TiS, il existe un autre domaine homogène : son étude est en cours actuellement.

L'examen des courbes de variation des paramètres (*fig.* 1) montre que chaque courbe se compose de deux segments de droite se coupant au voisinage de l'abscisse S/Ti = 1,50. Par ailleurs, les sulfures ayant cette composition présentent un diagramme de monochromateur particulier,

qui comporte quelques raies faibles supplémentaires. Ces raies peuvent être interprétées en triplant la longueur de l'axe sénaire c de la maille Ti_2S_3 ; elles caractérisent des plans d'indice ($10\,l$). La surstructure a une maille de symétrie hexagonale et de paramètres $a = 3{,}43$ Å, $c = 34{,}3$ Å, maille qui correspond à une formule Ti_8S_{12}. Le domaine de stabilité à 1000° C est assez restreint : le rapport S/Ti doit être compris entre 1,49 et 1,52. Si la température de préparation est abaissée à 800° C, ce domaine devient beaucoup plus large, comme l'indiquent des essais en cours.

Les mesures de densité montrent que le nombre d'atomes de soufre par maille est égal à 4 : ce nombre est constant lorsque le rapport S/Ti varie (*fig.* 3). En toute rigueur, on devrait nommer la phase étudiée Ti_xS_4 avec $2{,}509 \leq x \leq 2{,}905$. Il y a deux formules stœchiométriques limites possibles, Ti_4S_4 et Ti_2S_4. Dans le premier cas, on est conduit à admettre que les défauts de réseau sont des lacunes d'atomes de titane [3], tandis que dans le second cas, il faut considérer des insertions d'atomes de titane [2]. N'ayant pas la possibilité de choisir, nous remarquerons simplement que chaque composition limite est séparée du domaine Ti_xS_4 par une autre phase, comme il a été dit plus haut.

En conclusion, la phase non stœchiométrique caractérisée par la structure hexagonale de paramètres $a = 3{,}43$ Å et $c = 11{,}44$ Å est constituée par tous les sulfures de compositions comprises entre $Ti_{2,905}\,S_4$ et $Ti_{2,509}\,S_4$. Le volume de la maille diminue quand le rapport S/Ti augmente. Au voisinage du rapport S/Ti = 1,5, il apparaît une surstructure hexagonale : elle se déduit de la maille fondamentale en triplant l'axe sénaire c. Le contenu de cette maille surstructure est alors Ti_8S_{12}.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) Y. JEANNIN et J. BÉNARD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2875.

(2) A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 715.

(3) H. HAHN et B. HARDER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 288, 1957, nos 5-6, p. 241.

(*Laboratoire de Chimie minérale, E. N. S. C. P., 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de la pyrocine, de l'acide trans-(±)-chrysanthémique et de quelques acides cyclopropaniques apparentés.* Note (*) de

MM. **Marc Julia**, **Sylvestre Julia** et **Claude Jeanmart**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'isobutylidène acétone a été condensée avec le bromacétate d'éthyle. L'action du réactif de Grignard du méthyle sur le produit obtenu donne la pyrocine. Par ouverture en chloroester puis action d'une base on obtient l'acide trans-(±)-chrysanthémique.

L'acide *trans*-(±)-chrysanthémique dont certains esters sont des insecticides puissants a toujours été préparé jusqu'ici à partir du diméthyl-2.5 hexadiène-2.4 par action du diazoacétate d'éthyle ([1]) ou du diazoacétonitrile ([2]). Ces réactifs sont d'un emploi délicat.

Nous l'avons obtenu de la façon suivante : la méthyl-2 hexène-2 one-5 (I) est facilement accessible à partir d'isobutyraldéhyde et d'acétone ([3]). Cette cétone a été substituée par la méthode de Stork ([4]) : transformation en son énamine pyrrolidinique qui, traitée par le bromacétate d'éthyle donne le méthyl-5 acétyl-3 hexène-4 oate d'éthyle (II *b*), 46 %, $É_{0,2}$ 68-72°. L'absorption ultraviolette de ce produit à 210,5 mμ, ε 3 600, montre que la double liaison n'est pas venue en conjugaison.

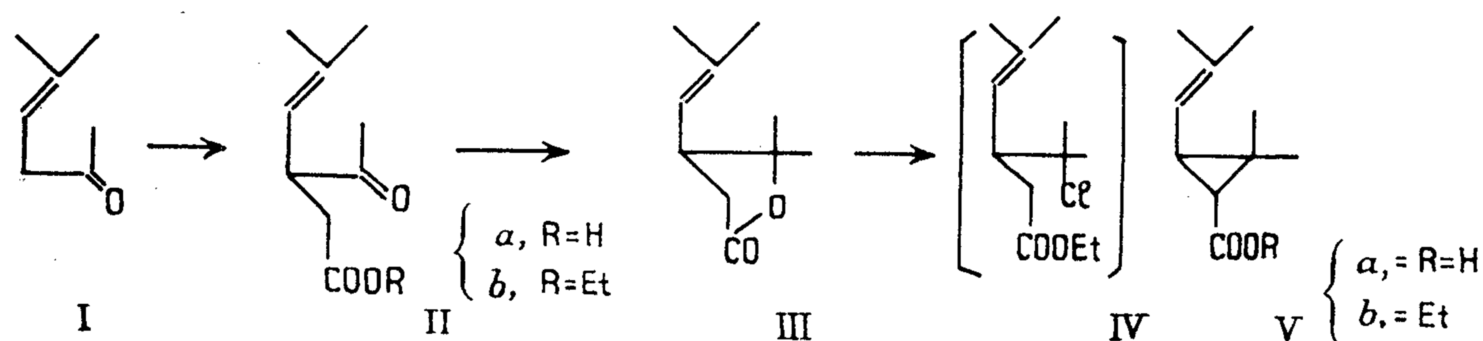


Fig. A.

D'autre part l'action du bromacétate de lithium sur le dérivé lithié de (I) dans l'ammoniac liquide d'après ([5]) a donné l'acide (II *a*), $É_{0,2}$ 114-118° (semicarbazone F 192-194° du méthanol $C_{10}H_{17}O_3N_3$) qui a été estérifié par azéotropie avec de l'alcool et du benzène en présence d'acide sulfurique concentré pour donner le même ester (II *b*), $É_{0,2}$ 72-74°, $n_D^{20,5}$ 1,4492 (Rdt 24 % calculé sur l'isobutylidène acétone).

Pour vérifier que le groupe acétate s'était bien fixé dans la position voulue, nous avons hydrogéné (PtO_2) un échantillon de l'acide (II *a*) et préparé la semicarbazone du céto acide saturé correspondant F 182° qui s'est montrée identique à celle de l'acide isobutyl-3 lévulique, préparée antérieurement ([6]). L'iodure de méthylmagnésium a transformé l'ester (II *b*) en pyrocine (III) (méthyl-4 isobutény1- 3γ-valérolactone), 87 %, $É_{0,2}$ 70-71°, F 57-58° (de l'éther de pétrole) non abaissé par mélange avec un échantillon de pyrocine authentique préparée par pyrolyse de l'acide (±)-*trans*-chrysanthémique ([7]). Les spectres infrarouges sont identiques.

Le cycle lactonique de la pyrocine a ensuite été ouvert par ébullition avec du chlorure de thionyle dans le benzène puis action de l'alcool chlorhydrique pour donner un chloroester (IV) brut qui a été soumis tel quel à l'action du *t*-amylate de sodium en solution benzénique. On obtient ainsi le *trans*-chrysanthémate d'éthyle (V *b*) (32 % sur la pyrocine) $\acute{E}_{17}$ 112-120°, n_D^{18} 1,4610. Un échantillon authentique a comme constantes, $\acute{E}_{21}$ 113-115°, n_D^{20} 1,4600. La littérature [1] indique $\acute{E}_{20}$ 117-121°.

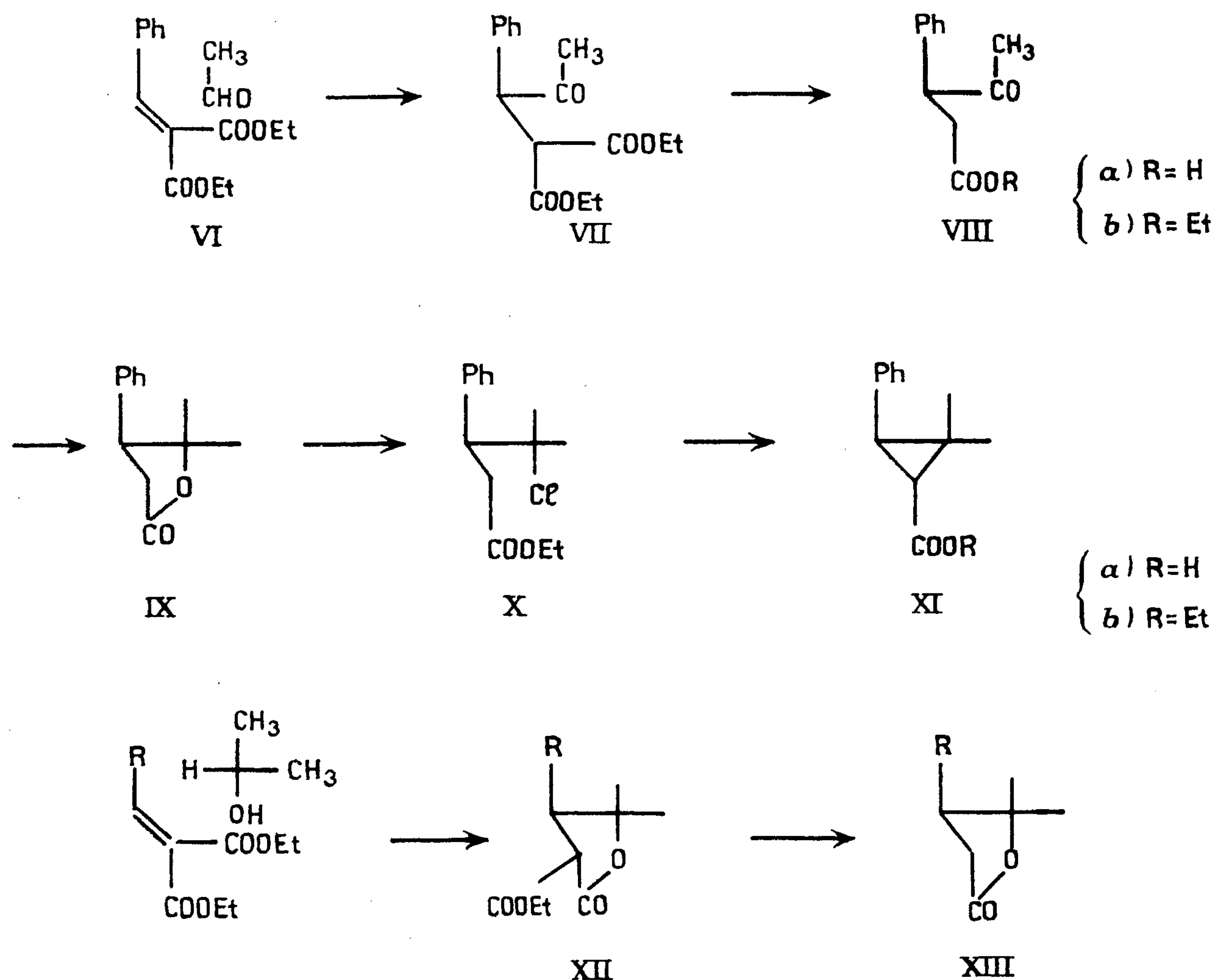


Fig. B.

La saponification de cet ester a donné l'acide *trans*-(±)-chrysanthémique (V *a*), F 48-49° non abaissé par mélange avec un échantillon authentique de F 50-51°.

Nous avons également préparé l'acide analogue phényl-3 diméthyl-2.2 cyclopropane carboxylique (XI *a*) dont les esters sont fortement insecticides [8] : En remplaçant dans notre préparation récente [6] de l'acide *trans*-(±)-dihydrochrysanthémique l'isovalérylidène malonate d'éthyle par le benzalmalonate d'éthyle (VI) nous avons obtenu la méthyl-4 phényl-3 γ-valérolactone (IX) facilement transformable en acide (XI *a*) [9].

Une simplification notable a été obtenue en préparant la lactone (IX) par addition photochimique [10] de l'alcool isopropylique sur le benzalmalonate d'éthyle suivie de la saponification et décarboxylation de la

carbéthoxylactone intermédiaire (XII, R = Ph) (Rdt global 32 % sur le benzaldéhyde de départ). La même méthode appliquée à l'isovalérylidène malonate d'éthyle a donné simplement la lactone (XIII, R = *i* — Bu) (35%) intermédiaire de notre précédente [6] synthèse de l'acide dihydrochrysanthémique.

(*) Séance du 27 juin 1960.

[1] H. STAUDINGER, O. MUNTWYLER, L. RUZICKA et S. SEIBT, *Helv. Chim. Acta*, 7, 1924, p. 390; I. G. M. CAMPBELL et S. H. HARPER, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 283.

[2] S. H. HARPER et K. C. SLEEP, *J. Sc. Food and Agric.*, 6, 1955, p. 116; *Chem. Abstr.*, 50, 1956, p. 830.

[3] E. N. ECCOTT et R. P. LINSTEAD, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 905; R. HEILMANN, G. DE GAUDEMARIS, P. ARNAUD et G. SCHEUERBRANDT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 115.

[4] G. STORK, R. TERRELL et J. SZMUSZKOWICZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2029.

[5] W. H. PUTERBAUGH et R. L. READSHAW, *Chem. and Ind.*, 1959, p. 255.

[6] M. JULIA, S. JULIA et C. JEANMART, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4003.

[7] M. NAGASE et M. MATSUI, *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, 20, 1944, p. 250; *Chem. Abstr.*, 43, 1949, p. 812; L. CROMBIE, S. H. HARPER et R. A. THOMPSON, *J. Sc. Food and Agric.*, 2, 1951, p. 421.

[8] J. FARKAS, P. KOURIM et F. SORM, *Chem. Listy*, 52, 1958, p. 695; *Chem. Abstr.*, 52, 1958, p. 1351.

[9] M. JULIA, S. JULIA et B. BÉMONT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 304.

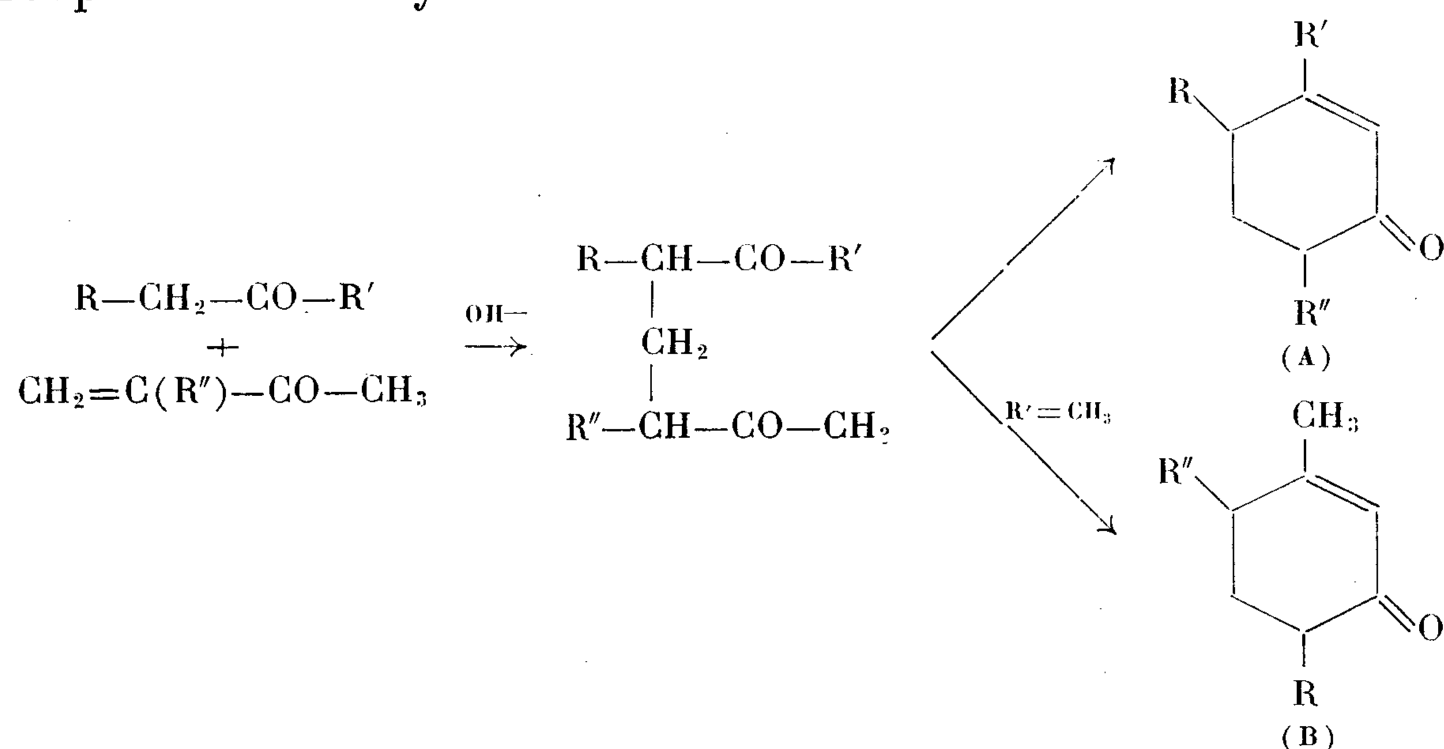
[10] G. O. SCHENCK, G. KOLTZENBURG et H. GROSSMANN, *Angew. Chem.*, 69, 1957, p. 177; R. DULOU, M. VILKAS et M. PFAU, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 429.

(*E.N.S.C.P.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Additions nucléophiles des cétones à groupement méthylène actif sur les cétones α-éthyléniques.* Note (*) de MM. **Jean Colonge, Jacques Dreux** et **Robert Chapurlat**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réaction de Michaël permet de comparer l'activité conférée aux groupements méthylènes en α d'une fonction cétone par les substituants qui leur sont adjoints.

Poursuivant l'étude de la réaction de Michaël entre les cétones α-éthyléniques et les cétones saturées, nous avons procédé à un certain nombre d'essais systématiques en vue de déterminer l'influence des substituants sur la réactivité des atomes d'hydrogène du groupement méthylène en α du groupement carbonyle :



Dans les condensations étudiées, la δ-dicétone n'est pas isolée, il se produit en effet une cyclodéshydratation qui peut conduire, dans le cas où R' est un groupement méthyle à deux cyclohexénones (A) et (B); mais si $R' = C_6H_5$, on ne peut obtenir que la cyclohexénone du type (A).

Nous avons engagé successivement avec la butène-1 one-3 ($R'' = H$) et la méthyl-2 butène-1 one-3 ($R'' = CH_3$), les cétones saturées suivantes : méthyléthylcétone ($R = R' = CH_3$); propiophénone ($R = CH_3$, $R' = C_6H_5$) et méthylbenzylcétone ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$).

Afin de pouvoir comparer les rendements, nous avons opéré, pour chacune des condensations, dans des conditions identiques : 1/4 de mole de cétone α-éthylénique, 1 mole de cétone saturée et 10 ml de potasse méthylique 3 N par 150 ml de réactifs, chauffage à reflux de 30 mn après la fin de l'exothermicité.

La structure du produit (I) a été déterminée par hydrogénation de la cyclohexénone en diméthyl-2.5 cyclohexanol (I *a*).

Pour la cyclohexénone (III), après hydrogénation en cyclohexanol (III *a*), on passe au cyclohexène (III *b*) qui est déshydrogéné en méthyl-4 biphényle (III *c*).

En ce qui concerne la cyclohexénone (IV), remarquons qu'il n'y a aucune ambiguïté puisque la dicétone intermédiairement formée est symétrique.

Réactifs.	R.	R'.	R''.	Produits obtenus.	Rdt (%).
Méthyléthylcétone et buténone.	CH_3	CH_3	H	Diméthyl-3.6 cyclohexène-2 one-1 (I)	26
Propiophénone et buténone...	CH_3	C_6H_5	H	Méthyl-4 phényl-3 cyclohexène-2 one-1 (II)	51
Méthylbenzylcétone et buténone....................	C_6H_5	CH_3	H	Méthyl-3 phényl-6 cyclohexène-2 one-1 (III)	63
Méthyléthylcétone et méthylbuténone.................	CH_3	CH_3	CH_3	Triméthyl-3.4.6 cyclohexène-2 one-1 (IV)	34
Propiophénone et méthylbuténone...	CH_3	C_6H_5	CH_3	Diméthyl-4.6 phényl-3 cyclohexène-2 one-1 (V)	63
Méthylbenzylcétone et méthylbuténone.................	C_6H_5	CH_3	CH_3	Diméthyl-3.4 phényl-6 cyclohexène-2 one-1 (VI)	72

Enfin, la cyclohexénone (VI) a été identifiée en préparant successivement le cyclohexanol (VI *a*), le cyclohexène (VI *b*) et le diméthyl-3.4 biphényle (VI *c*) qui conduit par oxydation à l'acide biphényldicarboxylique-3.4 (VI *d*).

Diméthyl-3.6 *cyclohexène*-2 *one*-1 (I), $C_8H_{12}O$. — Liquide : $É_{15}$ 87°,5; d_4^{25} 0,944; n_D^{25} 1,4770; *semicarbazone*, F 186° (alcool), en accord avec Colonge et Dreux [1].

Diméthyl-2.5 *cyclohexanol*-1 (I *a*), $C_8H_{16}O$. — Obtenu par hydrogénation catalytique de la cyclohexénone précédente; Rdt 80%; liquide; $É_{15}$ 78-79°; d_4^{25} 0,906; n_D^{25} 1,4556; *α-naphtyluréthanne*, F 170° (éther de pétrole-méthanol), en accord avec Ungnade et Mc Laren [2].

Méthyl-4 *phényl*-3 *cyclohexène*-2 *one*-1 (II), $C_{13}H_{14}O$. — Solide; $É_1$ 175°; F 57° (méthanol); *semicarbazone*, F 195° (alcool).

Méthyl-3 *phényl*-6 *cyclohexène*-2 *one*-1 (III), $C_{13}H_{14}O$. — Solide; $É_1$ 130°; $É_{12}$ 174°; F 59° (méthanol), déjà signalée par Walker [3].

Méthyl-3 *phényl*-6 *cyclohexanol*-1 (III *a*), $C_{13}H_{18}O$. — Obtenu par hydrogénation de (III) en présence de nickel Raney; Rdt 88 %; solide; $É_{13}$ 154°; F 56° (méthanol).

Méthyl-4 *phényl*-1 *cyclohexène*-1 (III *b*), $C_{13}H_{16}$. — Par déshydratation de (III *a*) en présence d'acide et d'anhydride phosphoriques; Rdt 81 %; liquide; $É_{13}$ 128°; d_4^{25} 0,961; n_D^{25} 1,543.

Méthyl-4 *biphényle* (III *c*), $C_{13}H_{12}$. — Par déshydrogénation de (III *b*) en présence de soufre; Rdt 24 %; solide; $É_{13}$ 135-140°; F 46°,5; en accord avec Gomberg et Pernert [4].

Triméthyl-3.4.6 *cyclohexène*-2 *one*-1 (IV), $C_9H_{14}O$. — Liquide; $É_{19}$ 102-104°; d_4^{25} 0,937; n_D^{25} 1,479; *semicarbazone*, F 190° (alcool) déjà décrit par Colonge et Dreux ([1]).

Diméthyl-4.6 *phényl*-3 *cyclohexène*-2 *one*-1 (V), $C_{14}H_{16}O$. — Solide; $É_1$ 134°; F 50° (méthanol); *oxime*, F 130° (alcool).

Diméthyl-2.4 *phényl*-5 *cyclohexanol*-1 (V *a*), $C_{14}H_{20}O$. — Par hydrogénation de (V) en présence de nickel Raney; Rdt 47 %; liquide très visqueux; d'odeur rosée; $É_1$ 127°; n_D^{25} 1,5310.

Diméthyl-3.4 *phényl*-6 *cyclohexène*-2 *one*-1 (VI), $C_{14}H_{16}O$. — Liquide; $É_1$ 128-132°; d_4^{25} 1,041; n_D^{25} 1,5520; *oxime*, F 119° (eau-alcool).

Diméthyl-3.4 *phényl*-6 *cyclohexanol*-1 (VI *a*), $C_{14}H_{20}O$. — Par hydrogénation de (VI) en présence de nickel Raney; Rdt 86 %; liquide; $É_{15}$ 165°; d_4^{25} 1,026; n_D^{25} 1,534.

Diméthyl-4.5 *phényl*-1 *cyclohexène*-1 (VI *b*), $C_{14}H_{18}$. — Préparée par déshydratation de (VI *a*) par l'acide et l'anhydride phosphoriques; Rdt 74 %; liquide; $É_{15}$ 138°; d_4^{25} 0,954; n_D^{25} 1,5379.

Diméthyl-3.4 *biphényle* (VI *c*), $C_{14}H_{14}$. — Par déshydrogénation en présence de soufre de (VI *b*); Rdt 50 %; solide; $É_{18}$ 160°; F 31°; en accord avec Zerweck et Schutz ([5]).

Acide biphényle dicarboxylique-3.4 (VI *d*). — Obtenu par oxydation permanganique de (VI *c*); Rdt 15 %; solide; F 204°; en accord avec Ghigi ([6]).

Les résultats obtenus sont en accord avec les déplacements électroniques introduits par les différents substituants; nous compléterons cette étude par l'emploi de phénylbenzylcétone correspondant à une autre possibilité d'arrangement des radicaux autour du système —CH_2—CO—.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) J. Colonge et J. Dreux, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1443.

(2) E. Ungnade et A. Mc Laren, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, p. 118.

(3) G. N. Walker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3664.

(4) M. Gomberg et J. C. Pernert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 1375.

(5) W. Zerweck et K. Schutz, Brevet américain n° 2.280.504 (21 avril 1942); *Chem. Abstr.*, 36, 1942, p. 5658.

(6) E. Ghigi, *Ber.*, 70, 1937, p. 2469.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, 1, rue Raulin, Lyon.)

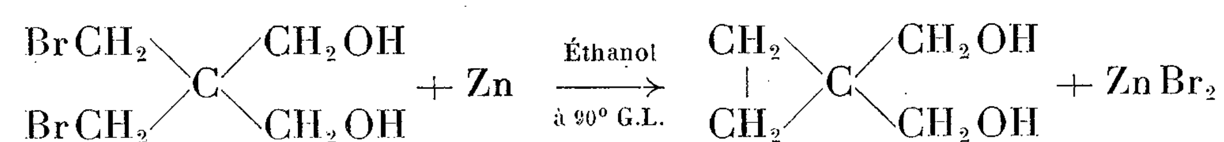
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation du cycle cyclopropanique : Préparation de quelques dérivés du cyclopropane* 1.1-*diméthanol.* Note (*) de
MM. **Bernard Chamboux**, **Pierre-Yves Étienne** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note les auteurs ont étudié la formation du cyclopropane 1.1-diméthanol, à partir de la dibromhydrine du pentacrythritol, et décrivent la préparation de l'ester sulfureux et du dérivé dichloré de ce diol.

MM. Ya. M. Slobodin et I. N. Tchoror [1], ont préparé par cyclisation du 1.3-dibromopropane 2.2-diméthyl diacétate, au moyen d'une suspension de poudre de zinc dans de l'alcool éthylique à 90° G. L., le 1,1-diméthylcyclopropane diacétate, avec un rendement de l'ordre de 50 %.

Le passage de l'ester au diol libre, par ammoniolyse, est délicat, par suite de la formation intermédiaire d'acétamide, et les rendements restent faibles. Les résultats ne sont pas meilleurs, même si l'on utilise l'alcoolyse, ou un agent séquestrant, afin de complexer l'halogénure de zinc.

Par contre, dans les mêmes conditions, la dibromhydrine du pentaérythritol, se cyclise en donnant le cyclopropane 1.1-diméthanol,



l'halogénure de zinc est éliminé sous forme de complexe par barbottage de gaz ammoniac à 0° C.

Après purification, par distillation fractionnée, le produit cristallise partiellement. Le rendement est de l'ordre de 70 %. É_{12} 121° C; n_D^{20} 1,471.

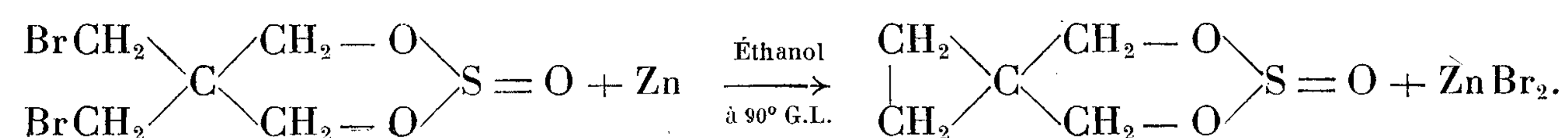
Analyse : $C_5H_8(OH)_2$, calculé %, C 58,82; H 9,88; trouvé %, C 58,8; H 9,85.

Le produit obtenu présente des bandes d'absorption infrarouge entre 2,9 et 3,2 μ, et entre 3,4 et 3,6 μ caractéristiques des deux fonctions OH, et une bande à 9,8 μ caractéristique du cycle cyclopropane.

Le paranitrobenzoate de cet alcool a été également préparé par la méthode habituelle; ce produit se présente sous l'aspect de paillettes blanches, après purification par recristallisation dans l'éthanol : F 126° C.

Analyse : $C_{19}H_{16}O_8N_2$, calculé %, C 57; H 4; N 7; trouvé %, C 56,96; H 3,98; N 6,98.

Par la méthode décrite précédemment, l'ester sulfureux de la dibromhydrine [2] conduit au dioxan-1.3 thia-2 spiro-[5.2]-octane-2 oxyde.



Ce produit se présente sous l'aspect de paillettes blanches, après purification par recristallisation dans l'éthanol aqueux à 60 %, F 72° C; les rendements sont de l'ordre de 70 %.

Analyse : $C_5H_8O_3S$, calculé %, C 40,54; H 5,40; S 21,62; trouvé %, C 40,45; H 5,37; S 21,5.

Le 1.1-bis-(chlorométhyl)-cyclopropane, a été obtenu par chloruration du cyclopropane 1.1-diméthanol, soit par le chlorure de thionyle en présence de pyridine anhydre ([3]), soit par le pentachlorure de phosphore; mais dans ce dernier cas les rendements sont plus faibles. Ce composé est un liquide incolore à odeur piquante qui, après purification par distillation fractionnée, a été obtenu avec un rendement de l'ordre de 50 %. $É_{40}$ 65° C; n_D^{20} 1,4765.

Analyse : $C_5H_8Cl_2$, calculé %, C 43,16; H 5,75; Cl 51,07; trouvé %, C 43; H 5,42; Cl 50,90.

Nous étudions la formation du cycle cyclopropanique par enlèvement d'atomes de chlore, dans des solvants à points d'ébullition plus élevés que l'éthanol.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) YA. M. SLOBODIN et I. N. TCHOROR, *Zh. obs. Khīm*, 21, 1951, p. 2005 à 2011.

(2) Brevet Henkel; Patent Schrift 921-990 du 7 janvier 1955.

(3) Y. P. ÉTIENNE et R. SOULAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2, 1957, p. 978.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e;
Laboratoires Kodak-Pathé, Vincennes, Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Configurations absolues d'acides physiologiquement actifs de la série bisdéhydrodoisynolique et allénolique.* Note (*) de MM. **Jean Lematre** et **Alain Horeau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs confirment que l'acide « allénolique » gauche, physiologiquement actif, n'a pas la même configuration absolue que l'acide bisdéhydrodoisynolique gauche de la série normale, physiologiquement actif : une suite de transformations distinctes appliquées indépendamment à chacun de ces corps, les transforme dans les deux antipodes optiques du méthoxy-7 éthyl-1 diméthyl-2.2 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène (VI).

L'acide bisdéhydrodoisynolique possède deux atomes de carbone asymétriques; il existe donc quatre substances correspondant à la formule (I); seule une de ces substances : l'acide *gauche* de la série « normale » (IV) (radicaux éthyl et carboxyl en cis l'un par rapport à l'autre) possède une activité œstrogène intense [1].

L'acide α. α-diméthyl β-(hydroxy-6 naphtyl-2) valérique (VII) ou acide « allénolique » possède un seul atome de carbone asymétrique, et c'est l'acide *gauche* qui possède une forte activité œstrogène [2], [3].

Il était intéressant de comparer la configuration absolue de l'unique atome de carbone asymétrique de l'acide allénolique, avec celui de l'atome de carbone correspondant dans la série doisynolique.

L'un de nous en collaboration avec R. Gay a déjà établi que les configurations sont inverses [4]. Cette comparaison a pu être effectuée par un passage synthétique de la série allénolique à la série doisynolique.

Nous apportons ici par une méthode beaucoup plus simple une confirmation de ce résultat inattendu.

L'alcool primaire (V) [5] correspondant à l'éther oxyde méthylique de l'acide bisdéhydrodoisynolique gauche de la série « normale », est transformé en tosylate F 153-154°, $[\alpha]_D$ — 25 ± 10° [11], ($C_{26}H_{30}O_4S$, C % 71, 2; H % 6,7 pour C % 71,2; H % 6,9) lequel est transformé en dérivé iodé F 159-160° par chauffage à reflux avec une solution d'iodure de sodium dans le diglyme ($C_{19}H_{23}OI$) — I %, (31,7 pour 32,0), $[\alpha]_D$ — 29 ± 6°.

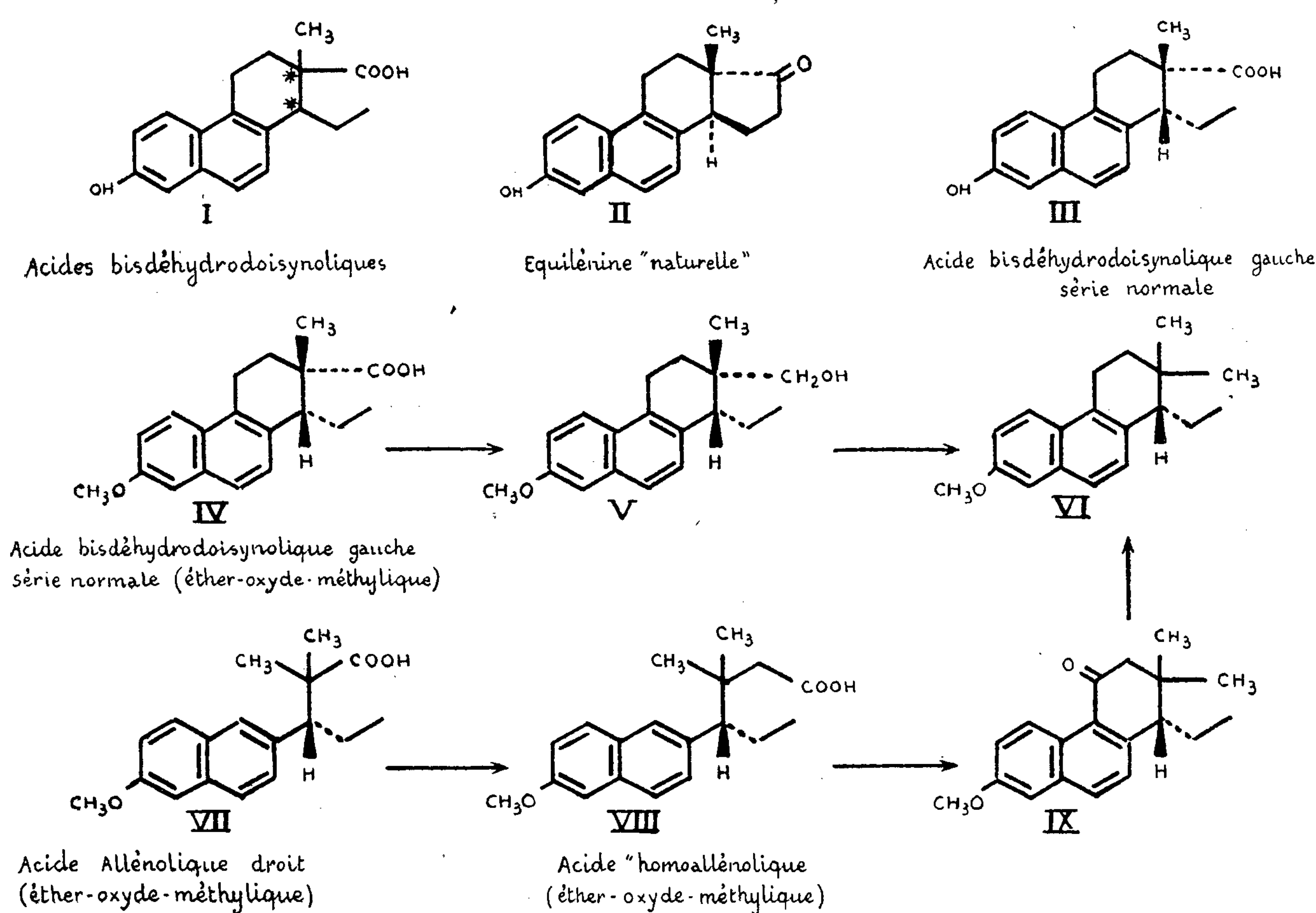
Ce dérivé est agité en solution alcoolique en présence de cinq fois son poids de nickel de Raney sous atmosphère d'hydrogène; il conduit alors au carbure méthoxylé (VI), F 124-125° [12] après cristallisation dans l'acétone $[\alpha]_D$ — 64 ± 6°.

Par ailleurs, l'éther oxyde méthylique de l'acide « allénolique » dextrogyre (VII) est transformé en acide « homo-allénolique » (VIII) par la réaction d'Arndt-Eistert modifiée [7], F 129-130°, $[\alpha]_D$ + 27 ± 1°, ($C_{19}H_{24}O_3$, C % 75,7; H % 7,9 pour C % 75,9; H % 8,0). Cet acide est cyclisé avec un

excellent rendement en cétone phénanthrénique (IX) par action de l'anhydride trifluoracétique ([8]) F 101-102°, $[\alpha]_D$ — 146 ± 2°, ($C_{19}H_{22}O_2$, C % 80,8; H % 7,9 pour C % 80,8; H % 7,8).

On hydrogénolyse alors ce dérivé cétonique en l'agitant sous atmosphère d'hydrogène en solution acétique en présence d'acide perchlorique et de noir palladié ([9]).

Le dérivé méthoxylé obtenu, lévogyre, est identique au produit précédent F 124-125°, $[\alpha]_D$ — 64 ± 10° (dioxanne), ($C_{19}H_{24}O$: 268,38); C % 85,1; H % 9,1 pour C % 85,0; H % 9,0.



Le spectre infrarouge de ces composés est identique à celui du racémique correspondant F 95-96° préparé par ces deux méthodes.

Ainsi donc la configuration absolue du carbone asymétrique de l'acide allénolique gauche physiologiquement *actif* est identique à celle du carbone correspondant en β de la fonction acide de l'acide bisdéhydrodoisynolique normal droit inactif physiologiquement; elle est, par contre, identique à celle du carbone asymétrique correspondant, dans l'œstrone naturelle : on sait en effet ([10]) que la configuration du carbone 14 dans l'œstrone naturelle (ou l'équilénine) est inverse de celle du carbone 1 homologue dans l'acide bisdéhydrodoisynolique.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

([1]) J. Heer, K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 29, 1946, p. 1895; K. Miescher, *Chem. Rev.*, 30, 1948, p. 367.

([2]) J. Jacques et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 301.

([3]) R. Courrier, A. Horeau et J. Jacques, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 747.

(4) R. Gay et A. Horeau, *Tetrahedron*, 1959, p. 90.
(5) G. Anner, J. Heer et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 29, 1946, p. 1071.
(6) J. Heer et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 777.
(7) M. Newman et P. F. Beal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1953, p. 5163; W. E. Bachman et W. S. Struve, *Organic Reaction*, J. Wiley and Sons, inc. New-York, N. Y., 1942, p. 52.
(8) E. J. N. Bourne, Stacey, Tatlow et Tedder, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 718.
(9) W. H. Hartung, *Organic Reaction*, 7, p. 261; W. H. Hartung Crossley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 158.
(10) J. Heer et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 29, 1946, p. 1895.
(11) Tous les pouvoirs rotatoires ont été mesurés dans le dioxanne à la température ordinaire et à une concentration voisine de 0,5 %.
(12) Le produit racémique correspondant préparé par Miescher (6) par une autre méthode fond à 96°.

(Collège de France.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Présence de l'acide malonique dans les graines de* Phaseolus vulgaris. *Évolution de cet acide au cours de la germination.* Note (*) de M. **Robert Dupéron**, transmise par M. Raoul Combes.

L'acide malonique existe en faible quantité dans les cotylédons et dans l'embryon des semences non germées de Haricot. Au cours de la germination, on observe une accumulation de cet acide, particulièrement marquée dans les parties « axiales » de la plantule (racines, hypocotyle, épicotyle). Cette substance a été isolée et obtenue à l'état cristallisé.

L'acide malonique est un inhibiteur bien connu de la succinodéshydrogénase du cycle de Krebs (inhibition par compétition). On sait, toutefois, depuis longtemps, que l'acide malonique est susceptible d'être utilisé comme métabolite par les cellules végétale et animale. Ainsi, certaines bactéries peuvent se développer sur un milieu dont cette substance constitue la seule source carbonée ([1]). Les champignons ([2]) ([3]) et les végétaux supérieurs ([10]), ([11]) dégraderaient également cet acide. De nombreux travaux ont d'ailleurs montré la présence relativement fréquente de l'acide malonique chez les végétaux supérieurs : dans les feuilles de Légumineuses ([4]), de Tabac ([5]), de certaines Graminées ([6]); dans les tubercules de Pommes de terre ([7]); dans certaines graines en fin de germination [Avoine, Lupin, Blé ([8]), ([9])]. Des recherches récentes ([10]), ([11]), ([12]), menées avec du malonate marqué, viennent de prouver que les cellules végétales dégradent l'acide malonique en présence d'adénosine triphosphate et de coenzyme A. Il y aurait formation de malonyl-coenzyme A. Par décarboxylation, on obtiendrait l'acétyl-coenzyme A qui entrerait dans le cycle de Krebs ou bien participerait à la synthèse des acides gras. L'ensemble de ces données montre ainsi le rôle non négligeable de l'acide malonique dans le métabolisme cellulaire. Ce comportement est particulièrement évident chez les Légumineuses où cet acide atteint des pourcentages de 2 à 3 % de la matière sèche des feuilles ([13]). Au cours de nos recherches, relatives à l'étude des acides organiques des semences ([14]), nous avons été amené à constater, dans les plantules de Haricot, la présence, en assez grande quantité, d'un acide organique qui, sur les chromatogrammes, se comportait comme l'acide malonique. Nous nous sommes alors proposé : 1° de vérifier l'identité de cette substance; 2° de rechercher si cet acide existait dans les semences non germées de Haricot; 3° de suivre son évolution au cours de la germination, d'une part dans les cotylédons et d'autre part dans la partie « axiale » de la plantule (racine, hypocotyle, épicotyle).

Technique du dosage. — Les acides organiques hydrosolubles, non volatils, des graines de Haricot (variété : Marocain Nain, *Vilmorin*), non germées ou germées, sont extraits par l'éthanol à 80°. Ces acides sont retenus

ensuite sur une colonne de résine anionique (Amberlite I. R. 45) puis élués par l'ammoniaque à 2 %. Après concentration et élimination des ions ammonium, les acides organiques sont séparés et dosés par chromatographie de partage sur gel de silice ([15]). L'élution est réalisée par des mélanges butanol tertiaire-chloroforme de polarité croissante [8, 13, 20, 28 et 35 % de butanol ([16])]. Les fractions, en particulier celles contenant l'acide malonique, sont titrées par NaOH N/100. Les acides élués sont ensuite identifiés par chromatographie sur papier uni- et bidimensionnelle.

Isolement et caractérisation de l'acide malonique. — Au cours de la séparation par chromatographie sur gel de silice, l'acide, supposé être l'acide malonique, est élué par le second mélange (13 % de butanol dans le chloroforme) immédiatement après l'acide succinique, exactement comme le serait l'acide malonique. Après titrage, les fractions contenant cet acide sont réunies, traitées d'abord par la baryte (élimination des traces de H_2SO_4 de l'effluent) puis par le « charbon actif » (décoloration).

La solution obtenue, incolore, est alors débarrassée des ions sodium (Dowex 50) et évaporée à sec. Le résidu est repris par l'éthanol. Après quelques jours, la solution donne des cristaux incolores dont le point de fusion instantané est de 132° (bloc Maquenne). Dans les mêmes conditions, l'acide malonique de référence présente un point de fusion de 133°. Le mélange — substance à identifier + acide malonique témoin — a également un point de fusion de 132°. Avec la pyridine additionnée d'anhydride acétique, les cristaux donnent une coloration rouge comme le fait l'acide malonique témoin [réaction de Ohkuma ([17])]. Enfin, après co-chromatographie sur papier du mélange — substance + acide de référence — on n'obtient qu'une seule tache. L'ensemble de ces résultats nous permet de conclure que l'acide obtenu à partir des plantules de Haricot, est bien l'acide malonique.

		Cotylédons.		Parties « axiales » de la plantule (racines-tige).	
Temps de germination (jours).	Longueur de la plantule (hypocotyle + épicotyle) (cm).	Quantité d'acide malonique (en mg, pour 200 cotylédons).	Acide malonique (% de la matière végétale sèche).	Quantité d'acide malonique (en mg, pour 100 « axes »).	Acide malonique (% de la matière végétale sèche).
0......	0,2-0,3	2,0	0,009	0,062	0,015
2......	0,4-0,8	2,0	0,010	0,072	0,0043
5......	5-6	1,9	0,014	9,98	0,18
9......	13-16	1,9	0,040	39,5	0,41
13......	18-21	2,9	0,11	52,0	0,46
16......	28-31	5,7	0,22	54,0	0,47

Évolution de la quantité d'acide malonique au cours de la germination (les résultats relatifs aux autres acides seront exposés ailleurs). — Les nombres ci-dessous montrent que l'acide malonique est présent, en

faible quantité, dans les cotylédons et dans l'embryon (radicule, hypocotyle, épicotyle) des graines non germées.

Dans les parties « axiales » de la plantule, au cours de la germination à l'obscurité, à + 24°, en présence d'eau distillée, la quantité d'acide malonique ne varie guère durant les deux premiers jours [germination *sensu stricto* de Evenari ([18])], mais augmente considérablement dans la suite, pour atteindre une valeur très élevée dans les plantules très étiolées. Dans les cotylédons, la quantité de cet acide demeure longtemps égale, puis s'accroît en fin de germination précisément lorsque la concentration est forte dans les parties « axiales ». Il n'est pas impossible de penser que l'acide malonique se forme dans les jeunes organes en croissance (hypocotyle, épicotyle) puis gagne ensuite les cotylédons d'ailleurs en voie de flétrissement.

Enfin, signalons que quelques dosages effectués dans des graines germant à la lumière nous ont donné des résultats sensiblement du même ordre. L'origine de cet acide malonique, s'accumulant dans les plantules de Haricot, fait actuellement l'objet de nos recherches.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) L. E. Den Dooren de Jong, *Dissertation*, Rotterdam, 1926.
(2) E. K. Novak et G. Voros-Felkai, *Acta Microbiol. Acad. Sc. Hung.*, 5, 1958, p. 217.
(3) O. Hayaishi, *J. Biol. Chem.*, 215, 1955, p. 125.
(4) L. E. Bentley, *Nature*, Grande-Bretagne, 170, 1952, p. 847.
(5) S. A. Bellin et R. R. Smeby, *Arch. Biochem.*, U. S. A., 75, 1958, p. 1.
(6) G. Fauconneau, E. Penot et J. Boudon, *Ann. Agro. Fr.*, 9, 1958, p. 1.
(7) E. Jolivet, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3208.
(8) R. W. Holton et C. R. Noll, *Plant physiol. U. S. A.*, 30, 1955, p. 384.
(9) J. Carles et F. Lattes, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 447.
(10) J. Giovanelli et R. K. Stumpf, *Plant physiol.*, 32, 1957, p. 498.
(11) L. M. Shannon, R. H. Young et C. Dupley, *Nature*, Grande-Bretagne, 183, 1959, p. 683.
(12) R. H. Young et L. M. Shannon, *Plant physiol.*, 34, 1959, p. 149.
(13) C. V. Soldatenkov et J. V. Mazurova, *Biokhimia*, 22, 1957, p. 345.
(14) R. Dupéron, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 298.
(15) G. Jolchine, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 481.
(16) J. Bove et R. Raveux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 376.
(17) S. Ohkuma, cité par F. Feigl, in *Spot tests in organic analysis*, Elsevier publish. Comp., 1956.
(18) M. Evenari, *Bull. Soc. franç. Physiol. végét.*, 3, 1957, p. 105.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la synthèse de l'acide tartrique par des feuilles de* Pelargonium peltatum *L. alimentées en glucose* U ^{14}C *ou en* $^{14}CH_3$ COONa. Note (*) de Mlle **Jeannine Gyr**, transmise par M. Raoul Combes.

Dans les feuilles de *Pelargonium peltatum* L., l'acide tartrique se formerait par oxydation directe d'un ose, selon un mécanisme différent des oxydations du cycle tricarboxylique. L'acide malique, malgré son abondance, n'intervient pas dans la genèse de l'acide tartrique.

Dans des expériences antérieures ([1]), j'ai pu obtenir de l'acide tartrique radioactif avec des feuilles de *Pelargonium peltatum* L. alimentées en $^{14}CO_2$ et placées dans une atmosphère riche en oxygène. Différents micro-organismes réalisent la synthèse de l'acide mésotartrique à partir d'acide époxy-succinique ([2]). Chez plusieurs bactéries, c'est le glucose qui par l'intermédiaire de l'acide 5-cétogluconique est à l'origine de l'acide tartrique ([3]). Dans les plantes supérieures, le mécanisme de la genèse de cet acide n'est pas connu. Son étude fait l'objet principal des expériences suivantes.

La première expérience porte sur deux feuilles de *Pelargonium*. Ces feuilles absorbent du glucose dont tous les atomes de carbone sont marqués. Chacune d'elles trempe par son pétiole dans 0,2 ml d'une solution de glucose (25 μC), à l'obscurité, à 24° C. De plus, chaque feuille est placée dans un dessiccateur contenant soit de l'air, soit de l'oxygène pur. Après 5 h, les pétioles sont coupés et les limbes sont fixés par projection dans l'alcool méthylique bouillant.

Dans la deuxième expérience, deux feuilles sont alimentées en $^{14}CH_3$ COONa (20 μC) contenu dans 0,30 ml d'eau. Comme précédemment, les feuilles sont placées à l'obscurité pendant 5 h, l'une dans l'air, l'autre dans l'oxygène.

Après la fixation, les substances solubles sont extraites puis séparées à l'aide d'échangeurs d'ions [*cf.* Jolchine ([4])] et de la chromatographie sur papier. La radioactivité des différentes substances est déterminée après élution. Les résultats sont donnés dans les tableaux I et II.

Première expérience. — La radioactivité totale retrouvée dans les organes est à peu près égale dans les deux feuilles, mais la répartition est différente. Dans l'air, 32 % correspondent à des oses. Le reste correspond à des acides organiques (35 %) et à des acides aminés (27 %). En présence d'oxygène, près de la moitié est due aux glucides (46,20 %). L'autre fraction correspond à des acides organiques (23 %) et à des acides aminés (21,5 %). Le glucose absorbé est partiellement condensé (saccharose) et partiellement transformé en d'autres glucides (pentoses, tétroses, etc.), vraisemblablement par la voie des pentoses phosphates. Une fraction de

ces oses est phosphorylée. Le saccharose, le glucose et le fructose ont des radioactivités voisines dans les deux lots. Mais la radioactivité des pentoses, tétroses, etc., est plus élevée en présence d'oxygène pur. Il est possible que la dégradation du glucose par la voie des pentoses phosphates soit favorisée par la richesse en oxygène de l'atmosphère.

TABLEAU I.

Radioactivités totales et pourcentages de la radioactivité des différentes fractions de l'extrait soluble, en milliers de coups par minute et par gramme de substance sèche.

	Glucose U ^{14}C.				$^{14}CH_3COONa$.			
	Air.		Oxygène.		Air.		Oxygène.	
	Rad.	(%).	Rad.	(%).	Rad.	(%).	Rad.	(%).
Composés P (*)......	26	6	37	9,30	0	–	0	–
Acides organiques....	152	35	92	23	291	49	474	44
» aminés.......	119	27	86	21,50	230	38,50	470	43,30
Glucides...........	140	32	184	46,20	73	12,50	137	12,70
TOTAL......	437		399		594		1 081	

(*) Composés P : oses et acides phosphorylés.

TABLEAU II.

Radioactivités des principaux métabolites en milliers de coups par minute et par gramme de substance foliaire sèche.

	Glucose U ^{14}C.		$^{14}CH_3COONa$.	
	Air.	Oxygène.	Air.	Oxygène.
Acide malique...............	88	22	113	171
» citrique..............	16,6	15	74	147
» succinique............	8	4	21	39
» tartrique.............	0	3,4	0	0
» phosphoglycérique......	4	5	0	0
Oses-P (*)..................	16	23	0	0
Saccharose..................	51	59	0	0
Glucose.....................	12	12	0	0
Fructose....................	8	9	0	0
Acide aspartique............	7	5	+	27
» glutamique...........	18	15	21	236
Glutamine (**).............	26	9,6	29	62
Acide γ-aminobutyrique......	5	2,6	58	7
α-alanine...................	2,6	4	7	20

(*) Oses phosphorylés.
(**) Glutamine + acide pyrrolidone carboxylique.

Dans les deux feuilles, les acides malique, citrique, succinique, aspartique, glutamique, γ-aminobutyrique sont marqués, ainsi que l'α-alanine et la glutamine. En présence d'oxygène pur, la radioactivité de l'acide malique, de l'acide succinique, de l'acide glutamique et de ses dérivés (glutamine et acide γ-aminobutyrique) est plus faible qu'en présence d'air.

En présence d'oxygène pur, l'acide tartrique est radioactif. Il n'a pu se

former que par l'oxydation soit d'un ose, soit d'un des métabolites du cycle tricarboxylique.

Deuxième expérience. — Avec du $^{14}CH_3$ COONa, en présence d'oxygène pur comme en présence d'air, ni les composés phosphorylés, ni les glucides ([5]), ne sont radioactifs. 87,5 à 87,3 % de la radioactivité totale fixée sont retrouvés dans les métabolites provenant du cycle tricarboxylique. Les acides malique, citrique, glutamique et leurs dérivés sont très radioactifs.

L'intégration de l'acétate dans le cycle tricarboxylique est doublée en présence d'oxygène pur. Mais l'accélération des oxydations provoque surtout une accumulation d'acide glutamique radioactif. L'acide tartrique n'est pas marqué.

D'après les résultats de ces deux expériences, dans les feuilles de *Pelargonium peltatum* L., l'acide tartrique se formerait non pas au cours des oxydations liées au cycle tricarboxylique, mais par une autre voie d'oxydation des glucides. L'acide malique, malgré son abondance ([6]) n'intervient pas dans la genèse de l'acide tartrique. Cette conclusion s'accorde avec celle de Stafford et coll. ([7]) qui ont étudié la genèse de l'acide tartrique dans les feuilles de Vigne.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

([1]) J. GYR, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 445.

([2]) W. R. MARTIN et J. W. FOSTER, *J. Bactériol.*, 70, 1955, p, 405-414.

([3]) S. KHESHGI, H. R. ROBERTS et W. BUCEK, *Appl. Microbiol.*, 2, 1954, p. 183-190.

([4]) G. JOLCHINE, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 38, 1956, p. 481-493.

([5]) La radioactivité de la fraction neutre, représentée habituellement par des glucides, correspond également à la présence de peptides

([6]) J. GYR, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1203.

([7]) H. A. STAFFORD et F. A. LŒWUS, *Plant Physiology*, 33, 1958, p. 194-199.

(*Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influences comparées de la kinétine et de la gibberelline sur les corrélations dans le tubercule de Crosne du Japon.* Note (*) de M. **Jean Lagarde**, transmise par M. Raoul Combes.

Sur le tubercule de Crosne, la kinétine peut permettre le développement de germes latéraux qui sont normalement inhibés par l'apex ou les axillaires du germe terminal. Il ne semble pas que la gibberelline puisse jouer le même rôle.

Wickson et Thimann ([1]) ont montré que la kinétine rendait un bourgeon axillaire de Pois capable de s'opposer à l'influence inhibitrice du méristème apical. Au contraire, la gibbérelline ne favorise l'élongation des axillaires que s'il y a eu, préalablement, levée de l'inhibition.

Nous avons retrouvé un phénomène comparable sur le Crosne du Japon (*Stachys Sieboldi* Miqu. = *Stachys affinis* Bunge).

Comportement normal du tubercule de Crosne. — Le Crosne présente une très forte dominance apicale, que nous avons vérifiée sur des centaines d'exemplaires. Précisons que le sommet du germe terminal stoppe à la fois ses propres axillaires et les bourgeons latéraux du tubercule. Dans les conditions de notre expérimentation (culture sur vermiculite, à l'obscurité et à 24°), l'affaiblissement de la dominance de l'apex se traduit par un départ d'axillaires. L'ablation partielle du germe terminal aboutit au même résultat (*fig.* 1 B). Seule, l'élimination totale de ce germe conduit au développement d'un ou plusieurs latéraux (*fig.* 1 A).

Tableau I.

Influence de cristaux de kinétine appliquées dans une entaille (région médiane du tubercule) sur le développement des bourgeons latéraux de Crosne du Japon.

		Nombre de tubercules étudié.	Nombre de tubercules avec des bourgeons latéraux.	Observations.
Témoins sans entaille		12	0	
Entaille médiane.	Sans kinétine	26	1	Un seul latéral éloigné de l'entaille.
	Avec kinétine	27	22	Tous les latéraux situés près de l'entaille

Donc : 1° les bourgeons latéraux ne sont pas dormants, puisqu'ils peuvent prendre le relais de l'axe principal, si celui-ci est éliminé entièrement; 2° les axillaires sont capables de réagir plus rapidement que les latéraux à l'affaiblissement ou à la disparition de l'inhibition apicale, et, par voie de conséquence, peuvent les supplanter.

Action de la kinétine. — L'application de kinétine par diverses méthodes modifie de façon appréciable les corrélations naturelles. Le démarrage

d'un ou plusieurs germes latéraux peut alors être obtenu en présence de l'apex ou des axillaires, et il est caractéristique qu'au moins un de ces germes évolue au point précis où a eu lieu le traitement (*fig.* 1 C).

Dans une première expérimentation, tandis que, pour les témoins (apical intact ou pincé au sommet), 2 unités sur 16 seulement possédaient des latéraux, la proportion était de 26 sur 48 après introduction de cristaux de kinétine par voie d'entailles, effectuées au sommet, au milieu ou à la base du tubercule. Dans un autre essai du même type (tableau I), 1 seul témoin (avec ou sans entaille) sur 38 a montré un développement de pousses latérales, contre 22 sur 27 pour les sujets traités.

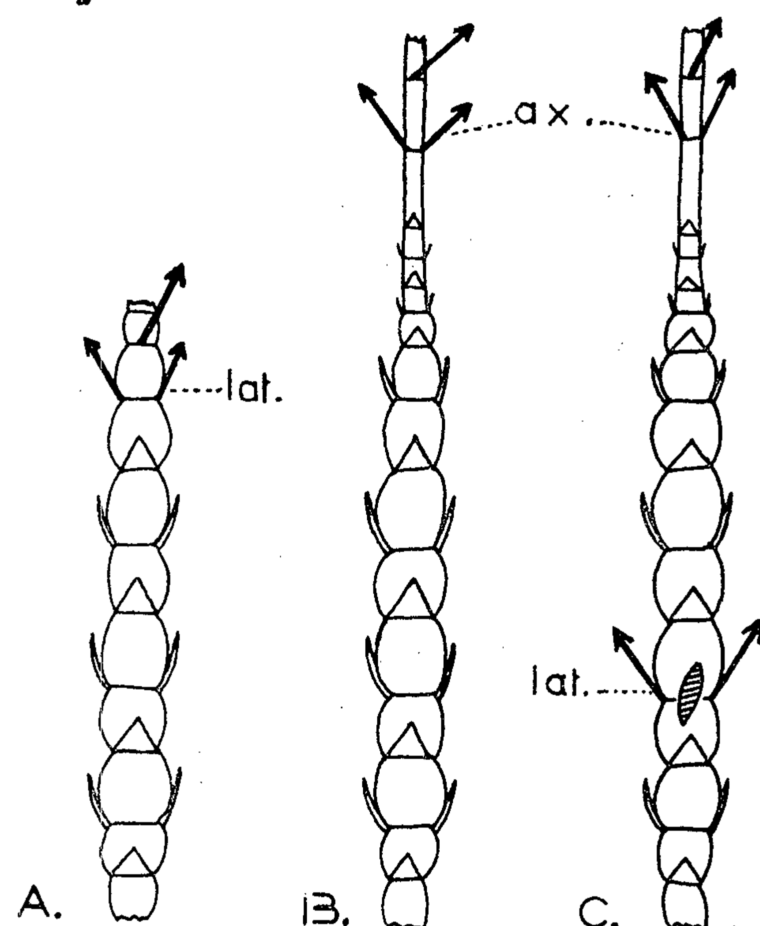


Fig. 1. — Les germes latéraux (lat.) du tubercule de Crosne se développent seulement après ablation totale de la pousse apicale (ici : sur A; mais sur B, ils sont supplantés par les axillaires : ax.). L'introduction de kinétine (C) permet le développement simultané des latéraux et des axillaires.

Le tableau II A se rapporte à une série dans laquelle on a laissé tremper (durant 20 h) la base des tubercules, soit dans l'eau (témoins), soit dans une solution de kinétine à 100 mg/l, l'apical ayant été, soit entièrement, soit partiellement éliminé. Pour une ablation complète, avec ou sans kinétine (colonnes 2 et 4), on a constaté, comme prévu, le départ de pousses latérales sur tous les échantillons. En revanche, aucun des témoins dont on avait respecté la base de la pousse herbacée (colonne 1) n'a présenté de latéraux, la ramification étant uniquement le fait des axillaires. Le trempage dans la kinétine (colonne 3) a supprimé cette prépondérance pour 9 unités sur 12 (avec, pour 7, un équilibre entre latéraux et axillaires).

Le tableau II B confirme que la kinétine est d'abord active dans la zone d'application. Normalement, les latéraux ont tendance à croître, par priorité, dans la moitié supérieure du tubercule (colonne 2). Le trempage

de la partie basale dans la kinétine (colonne 4) conduit à une répartition des ramifications sur l'ensemble de l'organe. Mais, si le sectionnement n'est pas total (colonne 3), les départs sont fréquemment limités à la moitié inférieure (région de trempage), alors que les bourgeons supérieurs paraissent les plus aptes à évoluer en l'absence de traitement.

TABLEAU II.

Influence sur le développement des germes latéraux du trempage de la base des tubercules de Crosnes dans une solution de kinétine (100 mg/l).

		Témoins		Kinétine	
		1 (*).	2 (*).	3 (*).	4 (*).
A.	Nombre de tubercules	11	15	12	9
	Nombre de tubercules présentant des germes latéraux	0	15	9	9
B.	Nombre de ces tubercules présentant des germes latéraux sur :				
	leur moitié supérieure	0	15	3	8
	leur moitié inférieure	0	3	8	9

(*) Apical sectionné partiellement (1 et 3) ou totalement (2 et 4).

Action de la gibberelline. — Dans nos essais (obscurité, 24°), nous n'avons jamais enregistré de perturbation sensible des corrélations normales avec la gibberelline (introduction de cristaux par entailles, ou trempage dans des solutions de concentrations variées : 1 à 1 000 mg/l). Par exemple, pour plusieurs séries récentes, 1 seul tubercule sur 104 a présenté une pousse latérale.

Ces résultats sont d'ailleurs conformes à ceux que nous avions obtenus sur le tubercule de pomme de terre (variété Bintje) [2].

(*) Séance du 4 juillet 1960.

[1] M. WICKSON et K. V. THIMANN, *Physiol. Plant.*, 11, 1958, p. 62-74; et *Colloque international sur le Photothermopériodisme*, série B de l'U. I. S. B., n° 34, 1959.

[2] J. LAGARDE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 582.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action inhibitrice sur la croissance radiculaire d'une substance extraite de la graine de Caroubier.* Note (*) de M. **Raymond Garrigues**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Une décoction de graines de Caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) provoque, à concentrations élevées, une inhibition totale et définitive de la croissance radiculaire de *Pisum sativum* L. A des concentrations plus faibles l'action directe de la substance sur l'élongation radiculaire, et la reprise de celle-ci après retour sur milieu normal, sont fonction des concentrations utilisées; cependant la croissance ne reprend plus son rythme habituel.

Depuis la découverte de l'action antimicrobienne de la pénicilline, de nombreuses tentatives ont été menées en vue d'isoler de végétaux divers des substances analogues ([1]) ou dont l'activité s'exerce sur un phénomène biologique. C'est dans cet esprit que nous avons éprouvé l'action, sur la croissance de la racine, d'une décoction obtenue à partir des graines d'une Phanérogame bien connue en Afrique du Nord, le Caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) ([2]).

1. *Solutions.* — Les graines de Caroubier de la récolte 1959 sont mises telles quelles à macérer pendant 3 jours dans de l'eau du robinet; les proportions sont les suivantes :

a. poids de graines : 2 kg;

b. volume d'eau : 3 l.

La solution obtenue, d'un brun clair, est soigneusement filtrée, d'abord sur coton (une filtration), puis sur papier (deux filtrations), enfin centrifugée pendant 50 mn à 8 000 t/mn; à la fin de l'opération on décante la liqueur devenue très limpide et qui ne laisse qu'un très fin dépôt au fond du récipient. A partir de cette solution A, concentrée au maximum, nous avons préparé des solutions de concentrations plus faibles : A/2, A/4, A/8, A/16, A/32.

2. Les Pois (*Pisum sativum* L.) expérimentés sont choisis pour leur régularité de croissance dans une culture importante commencée 6 jours avant le début de l'expérience.

La culture des pois est menée dans des tubes de verre étranglés dont la partie inférieure (contenance, 40 ml) est remplie, soit d'eau du robinet (témoins), soit des diverses solutions indiquées plus haut. L'étranglement retient la jeune plantule et nous avons ainsi pu suivre l'élongation journalière des racines. Le nombre des pois cultivés par type de solution s'élevait à 50 au minimum.

3. *Résultats.* — 1° L'effet est immédiat avec la solution A et, nous l'avons vérifié plusieurs fois; la croissance radiculaire est stoppée après 24 h de traitement; il en est de même avec la solution A/2. Les apex radiculaires finissent par se ramollir et se séparent du reste de la racine par un étranglement circulaire; quant aux radicelles qui apparaissent sous les coty-

lédons, leur croissance s'arrête dès qu'elles touchent à la solution. La solution A/4 donne des résultats mitigés : après 24 h, des racines se sont allongées faiblement, en moyenne de 3 mm (témoin, 20 mm), d'autres ne montrent aucune croissance; cependant après 48 h la croissance est stoppée, sauf pour deux ou trois racines dont l'élongation est de 1 à 2 mm et qui s'arrêteront de croître les jours suivants. Les radicelles apparues sous les cotylédons se sont faiblement allongées et leur extrémité s'enroule en crochet. Les solutions suivantes (de A/8 à A/32) freinent la croissance radiculaire et d'autant plus qu'elles sont plus concentrées. Le rythme de croissance nettement inférieur aux témoins avec les solutions A/8 et A/16 tend à se rapprocher de celui des témoins avec la solution A/32; par ailleurs, la durée de la croissance est également fonction de la concentration : après 16 jours de traitement elle est très faible et très irrégulière sur la solution A/8, mais elle continue sur les solutions A/16 et A/32. Pour préciser ces données, indiquons qu'en fin d'expérience les racines témoins ont des longueurs de 130 à 200 mm, que celles sur solution A/8 s'étagent entre 50 et 125 mm, que sur solution A/16 les racines atteignent de 90 à 135 mm, enfin que sur la solution A/32 la longueur totale des racines varie entre 95 et 180 mm. L'élongation reste donc nettement plus faible que chez les témoins. Les radicelles nombreuses suivent la courbe de croissance de la racine principale.

2° Certaines racines sont reportées sur eau après passage pendant un temps plus ou moins long (de 24 h à 3 jours) sur les solutions expérimentées.

Ce retour sur milieu normal montre que le blocage de la croissance est définitif sur la solution A, reprend pour un petit nombre de racines venant de la solution A/2, mais s'arrête le second jour du retour sur eau; la tige, cependant, dans ce cas, poursuit sa croissance grâce aux radicelles apparues sous les cotylédons, et qui remplacent la racine principale.

Sur la solution A/4, pour les racines ayant séjourné pendant 24 h dans la solution, leur croissance reprend dans les trois-quarts des cas, se poursuit le lendemain, mais tend à s'affaiblir par la suite; le nombre de racines qui s'accroissent est également de plus en plus faible. Si le passage sur la solution A/4 est de plus longue durée, la croissance reprend également, mais plus faiblement et surtout d'une manière plus irrégulière; le nombre de racines qui s'allongent, 10 jours après, se réduit finalement à l'unité. Enfin sur les trois dernières solutions (A/8, A/16, A/32) la croissance de la racine principale reprend d'autant mieux que son retour sur eau a été plus rapide; les moyennes de croissance restent cependant plus faibles que chez les témoins.

4. En somme, dans les conditions expérimentales précitées, ces solutions se comportent comme si elles contenaient une substance agissant sur la croissance radiculaire; aux fortes concentrations (A) l'effet est brutal et l'élongation de l'organe définitivement arrêtée; à des concentrations

moins fortes (A/2) son action est encore suffisamment puissante pour ne pouvoir être modifiée malgré un retour à des conditions normales; à la concentration immédiatement inférieure étudiée (A/4) le retour sur milieu aqueux donne des résultats irréguliers révélant nettement la perturbation apportée; enfin à des concentrations faibles (A/8, A/16, A/32) cet effet inhibiteur se fait sentir, mais peut être levé par retour sur un milieu simple de culture.

Nous nous proposons d'étudier le mécanisme cytologique de cette inhibition de l'élongation radiculaire.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) *Voir* en particulier P. Duquénois, *Rev. gén. Bot.*, 105, 1958, p. 526-549.

(2) P. Fourment et P. Scheyen, *Ass. fr. avanc. sciences*, 54e Session, Alger, 1930, p. 536-545; B. Boukhelloua, *Thèse Doct. d'Université (Pharmacie)*, Alger, 1952.

(Laboratoire de Botanique expérimentale et agricole. Faculté des Sciences d'Alger.)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action inductrice des formations cribro-vasculaires sur les phénomènes d'histogenèse dans des tissus de Carotte cultivés* in vitro. Note (*) de Mlle **Kiyoko Kuroda**, présentée par M. Roger Gautheret.

Si l'on greffe deux tranches de Carotte, on constate que les formations cribro-vasculaires en voie d'évolution que renferme l'une d'elles provoquent la néoformation de faisceaux cribro-vasculaires dans les tissus préexistants de la seconde.

Nous avons montré ([1]) que les formations cribro-vasculaires d'un fragment de cal greffé sur une tranche de Carotte, provoquent un remaniement des tissus de celle-ci. On sait, d'autre part, que des bourgeons greffés induisent de même des phénomènes d'histogenèse ([2]), ([3]). Le rappro-

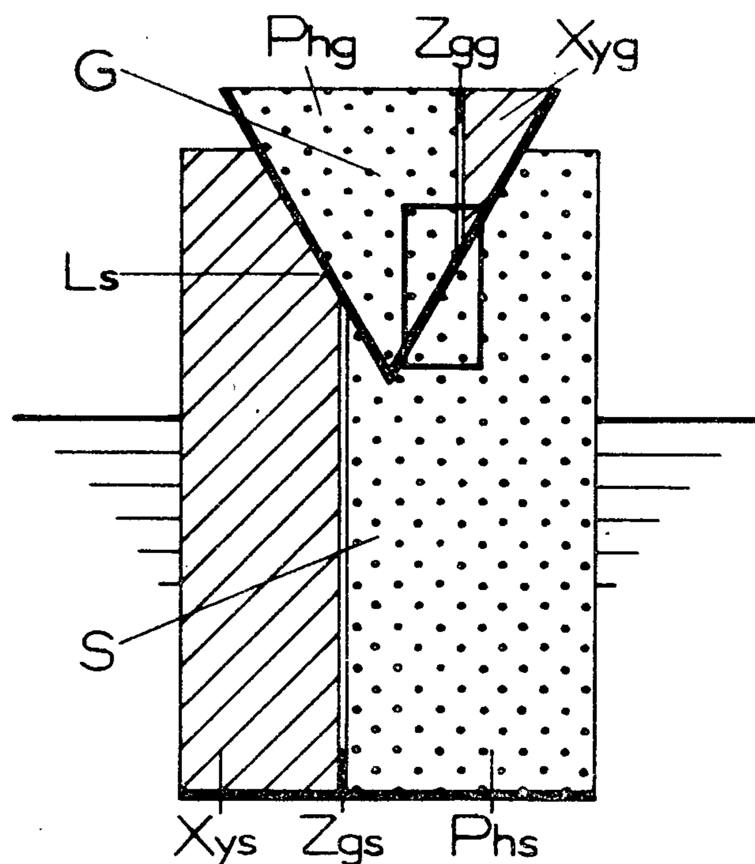


Fig. 1. — Schéma représentant le greffage d'une tranche de Carotte sur une autre tranche de Carotte par la méthode de l'encoche.

La greffe est réalisée d'une manière telle que l'extrémité radiculaire (trait épais) du greffon (G) soit en contact avec la face foliaire d'une tranche de racine (S) dont l'extrémité radiculaire (trait épais) est enfoncée dans un milieu de culture. Xys, xylème du sujet; Zgs, zone génératrice du sujet; Phs, phloème du sujet; Xyg, xylème du greffon; Zgg, zone génératrice du greffon; Phg, phloème du greffon; Ls, ligne de suture de la greffe. Le quadrilatère correspond à la figure 2.

chement de ces deux catégories de faits conduit à se demander si, dans le cas de bourgeons greffés, les phénomènes d'induction ne seraient pas produits eux aussi par les formations cribro-vasculaires qui sont en train de s'organiser à la base de ces bourgeons. Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'action inductrice des formations cribro-vasculaires venant d'être produites par une zone génératrice et, par conséquent, en voie d'évolution rapide.

Nous avons utilisé la méthode de la greffe *in vitro* selon le procédé dit de « l'encoche » [([4]), *voir* p. 170]. Les greffons étaient constitués par des tranches de Carotte formées de xylème, de phloème et d'un segment de zone génératrice. Ces greffons furent placés sur d'autres tranches d'une manière telle que leur face radiculaire soit appliquée contre la face foliaire du sujet (*fig.* 1). Les fragments ainsi greffés, et immobilisés au moyen d'une

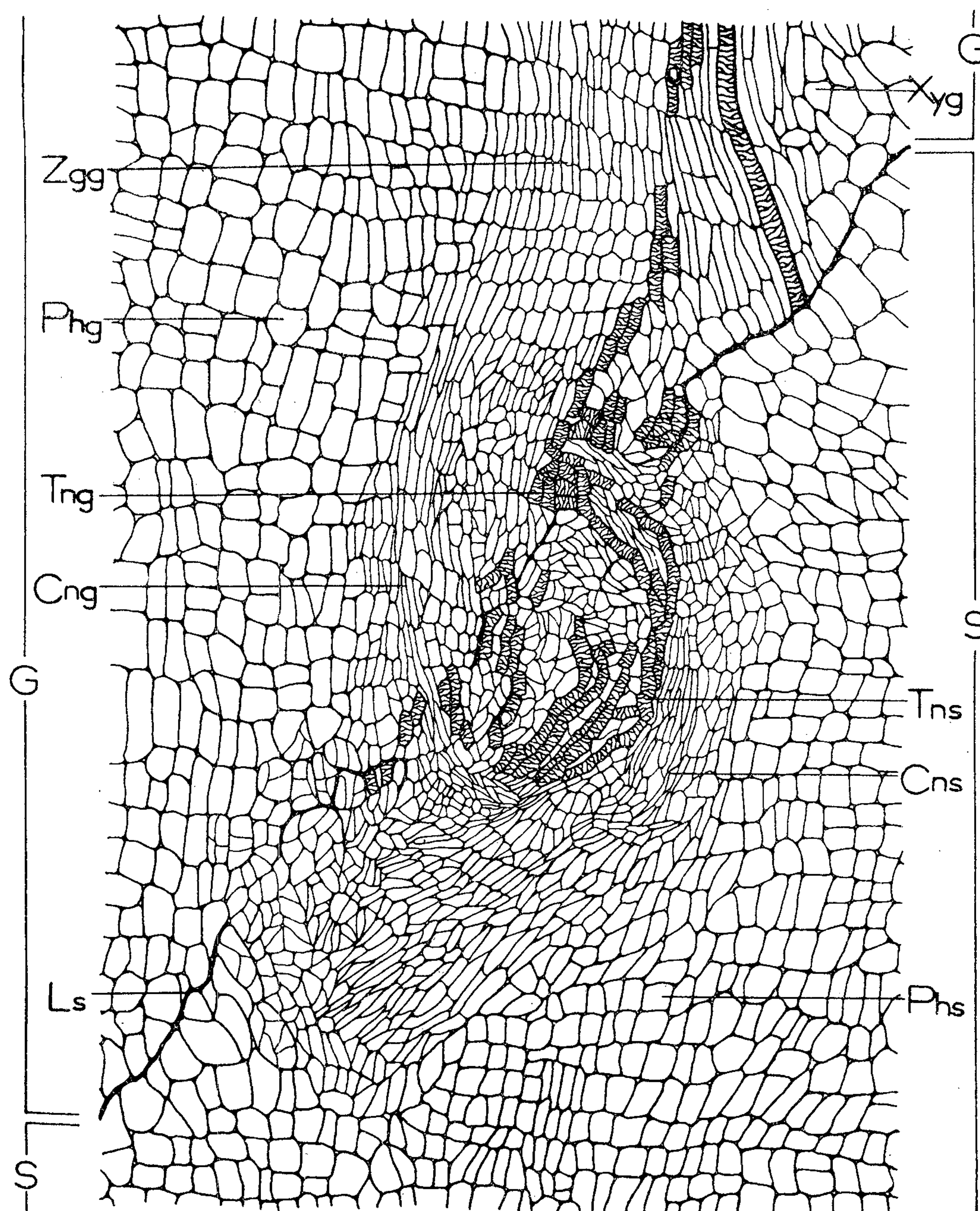


Fig. 2. — Coupe pratiquée dans une tranche de Carotte ayant été greffée sur une autre tranche de Carotte.

Les formations cribro-vasculaires néoformées venant d'être produites par la zone génératrice (Zgg) dans le greffon (G) provoquent des phénomènes d'induction histogénétique dans le phloème (Phs) du sujet (S). On distingue une région dédifférenciée au sein de laquelle sont apparues des trachéides néoformées (Tns) ainsi que des tubes criblés (Cns) qui s'orientent vers la zone génératrice du sujet. Xyg, xylème du greffon; Phg, phloème du greffon; Tng, trachéides néoformées dans le greffon; Cng, tubes criblés néoformés dans le greffon; Ls, ligne de suture de la greffe. Ce dessin correspond au quadrilatère de la figure 1.

ligature par des fils de coton, furent enfoncés dans un milieu dépourvu de substances stimulantes.

Des observations histologiques réalisées un mois après ont montré que la zone génératrice du greffon avait fonctionné dans sa région radiculaire pour donner du phloème et du xylème néoformés et qu'elle avait provoqué en outre la dédifférenciation du phloème préexistant suivie de l'apparition de nouvelles formations cribro-vasculaires. Lorsque ces formations cribro-vasculaires néoformées dans le greffon étaient au contact du phloème du sujet, elles provoquaient, à l'intérieur de celui-ci, des phénomènes d'histogenèse comparables à ceux observés dans le cas de cals greffés ([1]), c'est-à-dire que les éléments parenchymateux sous-jacents se dédifférenciaient pour donner un massif méristématique au sein duquel se redifférenciaient des formations cribro-vasculaires s'orientant vers la zone génératrice du sujet (*fig.* 2). Lorsque les formations cribro-vasculaires néoformées greffées étaient au niveau de la zone génératrice du sujet, elles stimulaient le fonctionnement de celle-ci et l'on observait donc des éléments conducteurs surnuméraires. Enfin, si les formations cribro-vasculaires étaient placées sur le xylème du sujet, elles provoquaient dans cette région, c'est-à-dire, juste en face d'elles, des phénomènes de dédifférenciation suivis d'une redifférenciation de trachéides.

Dans le cas de tranches non greffées, nous n'avons observé que quelques éléments parenchymateux néoformés.

Les remaniements tissulaires observés résultaient donc d'un phénomène d'induction exercé par les formations cribro-vasculaires venant de prendre naissance dans le greffon, au voisinage de la zone génératrice, et qui étaient par conséquent en voie d'évolution rapide.

Indiquons pour finir que ces résultats sont apparentés à ceux de Camus ([2]) et de Wetmore et Sorokin ([3]). Ces auteurs ont estimé que les bourgeons greffés seraient à l'origine des phénomènes d'induction observés à l'intérieur du sujet. Mais nous pensons que ces phénomènes d'histogenèse peuvent aussi bien être attribués aux formations cribro-vasculaires apparues à la base des bourgeons.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

([1]) K. Kuroda, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 582.

([2]) G. Camus, *Thèse*, Paris, 1949, 199 pages.

([3]) R. H. Wetmore et S. Sorokin, *J. Arnold arboretum*, 36, 1955, p. 305-317.

([4]) R. J. Gautheret, *La culture des tissus végétaux*, Masson, Paris, 1959, 863 pages.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Composition en aminoacides des protides des tourteaux d'amandon d'olive extraits par différents solvants.* Note (*) de M[lles] **Marie-Thérèse François** et **Suzanne Heinrich**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les besoins azotés des animaux sont de deux sortes : les uns sont indifférenciés et peuvent être couverts par toute substance azotée non toxique; les autres correspondent aux acides aminés indispensables que l'organisme ne peut pas synthétiser et qui doivent être apportés par l'alimentation. Il est classique de considérer que la valeur alimentaire d'un protide est d'autant plus élevée que sa composition en acides aminés essentiels se rapproche davantage de celle des protides de l'œuf. Le dosage de l'azote total des tourteaux, seul pratiqué autrefois, est devenu insuffisant, et doit être complété, aujourd'hui, par la détermination de la composition en acides aminés.

Le présent travail se rapporte à l'analyse du tourteau d'amandon d'olive, il fait directement suite à notre étude de l'huile d'amandon ([1]).

La détermination de la valeur alimentaire de ce produit présente, en effet, un indiscutable intérêt économique pour les pays oléiculteurs dont les ressources protidiques sont généralement déficientes.

Nous disposions de trois types de tourteaux correspondant aux solvants d'extraction : essence B rectifiée (É 58-68°), acétone, éthanol à 96°. Les teneurs en protides, rapportées au poids sec de matière première et calculées d'après le dosage de l'azote total et en utilisant le facteur approximatif de conversion de 6,25, ont été respectivement de 37,2, 45,8 et 55,6 %. Les différences sont dues à la soustraction plus ou moins poussée de glucides au cours de l'épuisement par l'acétone ou l'éthanol à 96°.

Le mode d'extraction des protéines est adapté au cas particulier de chacun des tourteaux. Le tourteau d'extraction par l'essence B subit une macération préalable dans l'alcool à 60° pour éliminer la majeure partie des glucides. Le produit résultant de ce traitement et le tourteau issu de l'épuisement acétonique sont alors traités par une solution aqueuse de chlorure de sodium à 6 % ajustée par de la soude au pH 8. On précipite les protéines au pH 5,7 et on les purifie par redissolutions en solution saline et précipitations successives grâce à des variations de pH ([2]).

Les protéines du tourteau d'extraction par l'alcool ayant perdu leur solubilité dans la solution saline, il a fallu se contenter d'enrichir la matière première en azote en éliminant les constituants glucidiques solubles dans l'eau chaude.

Les protéines brutes ainsi préparées, sont alors partagées en deux fractions qui subiront soit une hydrolyse acide par de l'acide chlorhydrique à 20 % pendant une nuit, à 130°, soit une hydrolyse alcaline par une solution de baryte saturée à chaud pendant 24 h, à 110°.

Le mélange des acides aminés est résolu par chromatographie bidimensionnelle descendante sur papier Wathman n° 1 à la température de 22° C (± 2°) en utilisant pour la première dimension le mélange de Partridge butanol-acide acétique-eau ([3]) et pour la deuxième dimension le phénol tampon-phosphate-citrate ([4]); le révélateur est une solution de ninhydrine dans le butanol normal saturé d'eau (250 mg pour 100 ml). Les identifications ont été obtenues grâce à une collection de produits purs déposés successivement comme témoin en préparant les chromatogrammes.

On n'observe aucune différence dans la composition des aminoacides des protides des tourteaux délipidés par chacun des solvants, qu'il s'agisse de protides isolés par précipitation ou grossièrement privés de glucides par épuisement aqueux.

Les acides indispensables suivants ont été mis en évidence dans les trois tourteaux : arginine, thréonine, leucine et isoleucine, valine, tyrosine, lysine, tryptophane, phénylalanine. Ils sont accompagnés d'alanine, d'acide aspartique et d'acide glutamique.

Quant aux aminoacides soufrés ils échappent à ce mode de recherche. Ils ont cependant été caractérisés, en faible quantité, dans les protides, par la coloration noire obtenue quand on soumet à l'ébullition la solution protidique alcaline avec de l'acétate de plomb.

Nous avons enfin vérifié que la graine d'arachide délipidée par l'éther de pétrole fournit un tourteau dont l'hydrolysat présente un chromatogramme identique à celui du tourteau d'amandon d'olive.

Cette observation indique que la composition qualitative du tourteau d'amandon est analogue à celle du tourteau d'arachide. La valeur alimentaire de ce dernier étant connue, on doit se trouver conduit à poursuivre la présente étude dans le domaine quantitatif. Il importerait aussi de connaître la teneur en constituants minéraux et glucidiques sans lesquels aucune conclusion valable ne peut être établie quant à l'emploi du produit dans le régime journalier humain ou animal.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

([1]) M.-Th. François et S. Heinrich, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 222.

([2]) M. Machebœuf et F. Tayeau, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 24, 1942, p. 260.

([3]) S. M. Partridge, *Bioch. J.*, 42, 1948, p. 238.

([4]) H. Kirby Berry et L. Cain, *Arch. Biochem.*, 24, 1949, p. 179.

(Laboratoire de Matière Médicale, Faculté de Pharmacie, Nancy.)

ANTHROPOLOGIE. — *Sur l'anthropologie de la population corse.* Note (*) de Mme **Marie-Madeleine Piquet-Thépot**, transmise par M. Louis Fage.

En dehors de quelques recherches sporadiques portant essentiellement sur l'indice céphalique, la stature, la pigmentation (Bloch, 1902; Fallot, 1911; Rocca, 1913) aucune étude anthropologique d'ensemble n'a, jusqu'à ce jour, envisagé la population corse.

Afin d'apporter des éléments susceptibles de permettre d'utiles comparaisons raciales, nous avons examiné un certain nombre de jeunes recrues corses au cours de leur passage au centre de sélection militaire de Tarascon-sur-Rhône. 416 sujets d'âge moyen 20 ans et provenant d'un peu toutes les régions de l'île purent ainsi être étudiés. Le nombre de mesures relevées a été au minimum de 22, au maximum de 28. Dix caractères somatoscopiques ont aussi été relevés. Nous donnons ci-dessous un succinct résumé de l'ensemble de nos constatations et interprétations.

Le corps. — La stature a tendance à être plutôt élevée : 64 % des sujets se situent au-dessus de 164,9 cm; pourcentage important, surtout si l'on note qu'une partie tout au moins des corses examinés peut être considérée comme n'ayant pas complètement terminé leur croissance. La répartition des pourcentages dans la classification des statures est la suivante (classification de H. V. Vallois) :

Statures basses : 10,1 %; sous-moyennes : 26 %.
Statures hautes : 32,2 %; sus-moyennes : 31,7 %.
Statures sus-moyennes + statures hautes : 64 %.

A cette tendance s'ajoute une tendance à un buste long avec 60,1 % de macrocormes et 38 % de métriocormes. Parallèlement à la macrocormie on enregistre un membre supérieur court dans 58,1 % des cas, alors que le membre inférieur, lui, est moyen dans 52 % des cas. La proportion de membres longs est pratiquement infime : 3 % seulement pour le membre supérieur, 12 % pour le membre inférieur. La longueur de l'avant-bras est moyenne par rapport à celle du bras. Au niveau du bassin, la presque totalité des cas enregistrés est métriopyèle. Le tronc, pour l'indice acromio-iliaque est, soit trapézoïde : 40 %, soit intermédiaire : 47 %.

La tête. — La série corse examinée se présente comme nettement mésocéphale. Non seulement, en effet, le plus grand nombre de sujets entre dans cette catégorie, mais aussi la majorité des dolichocéphales et des brachycéphales se trouve sur les marges de la mésocéphalie. Les pourcentages de répartition sont les suivants :

Dolichocéphales : 20,7 %.
Mésocéphales : 54,8 %.
Brachycéphales et hyperbrachycéphales : 24,5 %.

TABLEAU I.

	N.	M ±.		Min.	Max.	
Stature	416	167,2	0,3	145	180	6,300
Tronc.						
Taille assis	416	89,2	0,2	79	99	3,208
Indice cormique	416	52,6	0,1	47	58	1,264
Largeur bi-acromiale	136	39,6	0,1	35	44,1	1,658
» bi-crête	136	28,2	0,1	22,9	31,6	1,375
» relative du bassin	136	16,9	0,1	14,8	18,6	0,696
Indice acromio-iliaque	136	71,3	0,3	64	79,4	3,332
Membres.						
Longueur du membre supérieur	136	74,8	0,3	62,8	81,7	3,130
» » inférieur	135	92,8	0,4	80,1	103,6	4,187
Longueur relative membre supérieur	136	44,7	0,1	41,8	47,9	1,162
» » » inférieur	135	55,5	0,1	52,7	59,6	1,402
Longueur du bras	136	32	0,1	28,5	35,2	1,519
» de l'avant-bras	136	25,2	0,1	19,8	28,2	1,245
Indice brachial	136	78,9	0,3	69	86,1	3,199
» intermembral	135	80,6	0,2	73	86,6	2,227
Tête.						
Longueur de la tête	416	193,5	0,3	173	203	6,873
Largeur de la tête	416	152,4	0,3	135	166	5,519
Hauteur auriculaire	412	125,8	0,3	109	144	6,378
Indice céphalique	416	78,8	0,1	69,6	91,1	3,533
» hauteur-longueur	412	65	0,2	53,8	77,8	3,598
» hauteur-largeur	412	82,6	0,2	71,7	97,2	4,285
» moyen de hauteur	412	72,7	0,2	62,3	84,3	3,621
Hauteur faciale physionomique	333	182,5	0,4	153	206	8,188
» » morphologique	395	125,8	0,3	107	147	6,231
» » supérieure	395	78,5	0,2	67	95	4,340
Indice du visage	333	131,9	0,3	108,9	150	5,940
» facial total	395	90,6	0,3	73,8	110	4,984
» facial supérieur	395	56,4	0,2	45,8	71,4	3,437
Largeur frontal minimale	372	106	0,2	94	117	4,221
» bizygomatique	401	139,1	0,2	122	157	4,798
» bigoniaque	371	98,4	0,3	75	119	5,694
Indice fronto-pariétal	372	69,6	0,1	59,6	77,2	2,892
» fronto-zygomatique	372	76,7	0,2	68,0	83,5	2,928
» transverse zygomatique	401	91,3	0,1	81	99,3	2,734
» zygo-mandibulaire	371	70,9	0,2	59	81,5	3,636
Hauteur du nez	394	58,7	0,2	47	77	4,432
Largeur du nez	394	34,1	0,1	26	42	2,445
Indice nasal	394	58,9	0,3	43,5	79	6,249
Hauteur de la bouche	345	16,7	0,5	8	27	2,940
Largeur de la bouche	345	52,5	0,2	39	63	3,747
Indice buccal	345	31,2	0,3	14,5	48,8	5,907
Hauteur de l'oreille	346	63	0,2	51	75	3,753
Largeur de l'oreille	346	35,7	0,1	28	42	2,594
Indice auriculaire	346	56,4	0,2	45,2	68,6	3,877

Notons que 82,5 % des indices se trouvent compris entre un minimum de 74,0 et un maximum de 82,9.

Les indices de hauteur donnent 75 % d'hypsicéphales et 54 % d'orthocéphales. La face est étroite avec 85 % de leptènes et 71,3 % de leptoprosopes et hyperleptoprosopes; enfin le nez est étroit, l'ensemble des cas de leptorhinie et d'hyperleptorhinie atteignant 96 %.

La pigmentation est intermédiaire entre les teintes extrêmes : cheveux châtains moyens et châtains foncés; yeux moyennement pigmentés (classification de Martin-Schultz pour les yeux et de Fischer-Saller pour les cheveux). Nous pensons cependant intéressant de mentionner la présence de 33 % de yeux très clairs associés à 21 % de cheveux châtains clairs ou châtains blonds. Nous complèterons cet exposé par les données numériques du tableau I.

Conclusion. — En résumé, la population corse se présente comme de stature sus-moyenne et macrocorme; mésocéphale à tête haute, leptoprosope, leptorhinienne, de pigmentation moyenne avec cependant un pourcentage non négligeable de yeux et de cheveux clairs. Le groupement d'un tel ensemble de caractères dans une population d'une île méditerranéenne et classiquement considérée comme de race méditerranéenne ne manque pas d'intérêt; une interprétation précise ne pourra en être donnée qu'après des comparaisons détaillées avec les populations insulaires et continentales voisines.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

PHYSIOLOGIE DE LA PHONATION. — *Modifications des spectres acoustiques et absorptions exercées par le pavillon pharyngo-bucco-nasal pendant la phonation.* Note (*) de MM. **Léonid Pimonow**, **Pierre Pouteaux** et **Raoul Husson**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'emploi de microphones de très petites dimensions a permis d'explorer la cavité pharyngo-bucco-nasale pendant la phonation. Chaque spectre vocalique se remanie de façon continue de la glotte aux lèvres, surtout par suite d'absorptions et par un transfert progressif d'énergie vers les harmoniques aigus.

1. L'exploration des cavités pharyngo-bucco-nasales, selon la méthode imaginée et inaugurée en 1958 par François Grémy [1], à l'aide de microphones de très petites dimensions introduits par la bouche et les narines au bout de tiges recourbées et flexibles pendant que le sujet émet les sons à étudier, a été réalisée, du 3 novembre 1959 au 20 janvier 1960, par les auteurs. Le récepteur introduit fut d'abord un microphone à sel de Seignette de 2 mm de diamètre sur 5 de longueur (présentant une pointe de résonance vers 2 500 Hz), puis un microphone de Neumann à condensateur du type MM 3-Téléfunken (à réponse linéaire) dans un but de contrôle. Les tensions recueillies étaient dirigées sur un intégrateur d'intensité étalonné, d'une part et, d'autre part, sur un analyseur de fréquences du type AF 12, système Pimonow n° 103, à sélectivité fixe de 30 Hz, avec gamme explorée 0-4 000 ou 0-12 000. On obtenait ainsi, en tout point exploré du pavillon, le niveau sonore en décibels et le spectre de la fourniture de pression excitatrice.

Les sons étudiés furent : 1° la voyelle ouverte *a* (légèrement sombrée); 2° la voyelle fermée *ou*; 3° la voyelle nasalisée *an*; 4° un son « bouche fermée », tous émis sur 280-290 Hz au « forté » maximal réalisable par le sujet.

Six positions du micro furent utilisées : 1° au sommet du pharynx derrière les piliers postérieurs; 2° au milieu de la cavité buccale; 3° à 0,5 cm devant les lèvres; 4° à 50 cm devant la bouche; 5° dans l'intérieur d'une narine, et 6° dans le rhino-pharynx en face de l'entrée d'un choane (dans ce dernier cas avec cocaïnisation locale).

2. *Variations observées du niveau sonore.* — Le sujet a réalisé, par simple contrôle proprioceptif, un niveau sonore remarquablement constant de 120 dB (à 1 ou 2 dB près) à la sortie de sa glotte, pour tous les sons émis.

La traversée du pavillon pharyngo-buccal est accompagnée d'une baisse de niveau sonore de : 10 dB sur le son ouvert, 14 dB sur le son nasalisé, et 16 dB sur le son fermé. La seule sortie du goulot labial est accompagnée

d'une chute de 7 dB pour le son ouvert, 8 dB pour le son nasalisé et 9 dB pour le son fermé. Le reste de l'affaiblissement se réalise surtout au passage de l'isthme linguo-vélaire.

Lorsque le voile est relevé, 14 dB (seulement) sont absorbés par le passage à travers le palais dur.

Lorsque le voile est semi-abaissé pour une nasalisation, on note une chute de : 8 dB par le passage rétro-vélaire, 6 dB par le transit à travers les fosses nasales et 20 dB environ par la sortie à travers les narines.

Lorsque le voile est complètement abaissé, le niveau sonore derrière les choanes est sensiblement égal à celui qu'on observe derrière les piliers postérieurs lorsque le voile est relevé.

3. *Observations physiologiques subsidiaires.* — Il a été subsidiairement noté que : 1° En premier lieu, la simple cocaïnisation d'un choane abaisse le niveau sonore laryngé de 5 dB environ, probablement en provoquant la suppression de certaines afférences réticulaires ([2]) en provenance du trijumeau, et peut-être aussi du glosso-pharyngien et du vague; 2° en second lieu, le niveau sonore laryngé paraît s'élever de quelques décibels en passant de l'émission d'un son ouvert à celle d'un son fermé, puis à celle d'un son nasalisé, et enfin à un son émis « bouche fermée », ceci vraisemblablement en raison d'une impédance ramenée accrue qui favorise l'obtention de surpressions sous-glottiques plus élevées.

4. *Évolution des spectres vocaliques de la glotte aux lèvres.* — On sait que la fourniture sonore issue de la glotte pendant la phonation, lorsque son intensité est suffisante, se décompose en harmoniques d'*intensités quasi égales* ([3]) (comme celles résultant d'ondes dites « carrées »). A mesure qu'elle traverse les différentes sections du pavillon, cette fourniture subit des modifications profondes et continues, où l'on peut toutefois distinguer les trois phénomènes essentiels suivants :

1° Le niveau de la plupart des composantes varie au cours de la propagation de façon sélective relativement à leur numéro d'ordre (c'est-à-dire à leur fréquence), la sélection variant au surplus en chaque section du pavillon. Cette variation défavorise particulièrement les harmoniques inférieurs à la fréquence de coupure du pavillon ([4]).

2° Des phénomènes d'*absorption sélective* semblent jouer un rôle important dans cette évolution des spectres du larynx aux lèvres; il paraît en tous cas difficile de ne se servir que des termes communément employés de « renforcement » et de « résonance » pour rendre compte de l'évolution des spectres.

3° La partie aiguë des spectres s'enrichit progressivement, de la glotte aux lèvres, aux dépens des harmoniques graves. Ce transfert d'énergie acoustique, prévu par Yves Rocard dans sa théorie des pavillons ([5]),

résulte des intensités importantes réalisées dans ces expériences; il est déjà sensible dans le haut de la cavité pharyngée, et atteint son maximum à la sortie des lèvres et des narines. (Il paraît d'ailleurs se poursuivre hors de la bouche, mais il s'agit ici d'un simple effet de *directivité* qui, de face, accroît le rayonnement latéral des harmoniques graves.)

(*) Séance du 4 juillet 1960.
(1) F. GREMY, Communication personnelle.
(2) R. HUSSON, *J. Physiol.*, 50, 1958, p. 328.
(3) R. HUSSON, *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 217.
(4) R. HUSSON et L. PIMONOW, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1261.
(5) Y. ROCARD, *Dynamique générale des vibrations*, Masson, Paris, 3e éd., 1960, p. 376 et suiv.

ENZYMOLOGIE. — *Sur les propriétés lipasiques des filtrats de culture du staphylocoque.* Note (*) de MM. **Rémy Richou**, **Claude Quinchon** et **Jean Pantaléon**, présentée par M. Gaston Ramon.

Après avoir montré récemment que les filtrats de culture de certains staphylocoques renferment une enzyme active sur le jaune d'œuf et sur l'huile de maïs vierge ([1]) nous avons examiné, au moyen de la méthode de diffusion en gélose, que nous avions employée alors, l'action de ces mêmes filtrats simultanément sur l'huile de maïs et sur différents lipides purs : trioléine, tributyrine, tristéarine, tripalmitine.

Le milieu de base utilisé est la gélose de Mac Lund (modifiée par Colmer), sans peptone, ni glucose.

Gélose à l'huile de maïs, à la trioléine ou à la tributyrine. — On ajoute 100 ml d'huile dans laquelle on a incorporé 2 g de gomme adragante à 200 ml d'eau distillée chaude; après agitation prolongée, l'émulsion est stérilisée 15 mn à 115°. On prépare, d'autre part, une solution aqueuse de bleu de Nil à 1 °/₀₀. A 100 ml du milieu de base on incorpore 14 ml de l'émulsion de graisse et 14 ml de solution de sulfate de bleu de Nil.

Gélose à la tripalmitine et à la tristéarine. — 15 g de lipide sont émulsionnés dans 200 ml d'eau physiologique chaude à laquelle on a précédemment ajouté 30 ml de bile de bœuf. A 100 ml du milieu de base, on incorpore 14 ml de cette émulsion et 14 ml de solution de sulfate de bleu de Nil à 1 °/₀₀.

Les milieux ainsi obtenus sont répartis, à raison de 20 ml, dans des boîtes de Pétri de 10 cm de diamètre. On pratique ensuite dans la gélose des cupules de 8 mm de diamètre dans lesquelles on dépose, sous le volume de 1/20e de millilitre, la toxine pure, diluée au 1/3, 1/10, 1/30, 1/50, etc. Les boîtes de Pétri sont placées pendant 24 h à l'étuve à 45°. On fait alors la lecture des réactions qui, lorsqu'elles sont positives, se traduisent par un virage au bleu pur autour de la cupule.

Si, par exemple, la toxine staphylococcique diluée au 1/10 donne une réaction positive, nous dirons qu'elle a une activité lipasique d'au moins 10 unités.

Le tableau I rend compte de certains des résultats enregistrés.

La mise en évidence d'une activité des filtrats staphylococciques sur les lipides complexes (ovolipides-huiles de maïs) posait la question suivante :

— s'agit-il d'une action estérasique s'effectuant sur les esters d'acides gras inférieurs;

— s'agit-il d'une lipolyse, c'est-à-dire de l'hydrolyse enzymatique des triesters du glycérol et d'acides gras supérieurs ($> C_{12}$).

Nos expériences effectuées à partir de lipides purs : tributyrine, tripalmitine, trioléine, tristéarine, montrent combien complexe est l'activité lipolytique de ces filtrats.

TABLEAU I.

N° de la toxine.	Activité (en unités) vis-à-vis de l'huile de maïs.	de la tributyrine.	de la tripalmitine.	de la trioléine.	de la tristéarine.
2055........	+300	+300	+300	+100-300	+100-300
2163........	+ 3-10	+50-100	+100-300	+ 3- 10	+ 3- 10
2185........	+10-30	+10- 30	+100-300	+ 3- 10	+ 3- 10
2195........	10	+ 3- 10	+100-300	+ 3- 10	+ 30- 50
2097........	—1	—1	—1	—1	—1
2145........	—1	—1	—1	—1	+ 10- 30
2173........	—1	—1	+ 3- 10	—1	+ 3- 10
2182........	+ 3-10	+ 3- 10	+ 3- 10	1	—1
2208........	—1	1	+ 10- 30	3	+ 3- 10
2187........	—1	—1	3	—1	—1
2132........	+10-30	—1	+ 30- 50	—1	+ 10- 30
2136........	—1	—1	+ 1- 3	—1	+ 1- 3
2191........	+10-30	—1	+100-300	+ 50-100	+100-300
2192........	+30-50	—1	+100-300	+ 50-100	+300
2138........	+10-30	+ 3- 10	30	+ 1- 3	3

Alors que la toxine 2 055 présente des taux d'activité sensiblement comparables sur l'ensemble des lipides étudiés, les filtrats 2 097, 2 173, 2 182, 2 187, 2 136 ne présentent au contraire qu'une action lipolytique réduite et ne s'exerçant que sur certains lipides.

On relève par ailleurs que c'est sur la triplamatine que cette activité se manifeste le plus intensément : dans un cas elle est supérieure à 300 unités, dans cinq cas elle se situe entre 100 et 300 unités.

Les activités observées sur la tributyrine comptent en général parmi les plus faibles.

Ces premiers résultats nous autorisent à conclure que l'enzyme des filtrats de staphylocoque, active sur les lipides, est essentiellement une lipase.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(¹) R. Richou, Cl. Quinchon et J. Pantaléon, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2131 et 250, 1960, p. 1131; R. Richou, Mme R. Richou, Cl. Quinchon et J. Pantaléon, *Revue d'Immunologie*, 24, 1960, n° 4 (sous presse).

TOXICOLOGIE. — *Étude spectrographique dans l'ultraviolet de l'hydrolyse alcaline ménagée de l'atropine.* Note (*) de MM. **Vincent Brustier**, **Daniel Vincent** et **Georges Broussy**, présentée par M. René Fabre.

Au cours de l'hydrolyse alcaline ménagée de l'atropine, l'examen spectrographique ultraviolet prouve qu'il y a formation intermédiaire d'apoatropine qui s'hydrolyse ensuite.

Dans des recherches précédentes effectuées par la méthode de chromatographie sur papier en phase butanol-acétique on a observé que, lors de l'hydrolyse alcaline de l'atropine, il apparaît un dérivé intermédiaire de R_f plus élevé que celui de l'atropine, qui disparaît à une phase plus avancée de l'hydrolyse lorsque la totalité du tropanol est libérée. La comparaison des taches obtenues permettait de présumer qu'il s'agissait de l'apoatropine (Vincent, Segonzac et Mlle Sesqué) [1].

Dans le but de vérifier cette assertion, nous avons jugé utile d'entreprendre une étude spectrographique portant sur des prélèvements opérés aux divers temps de l'hydrolyse de l'atropine.

Mode opératoire. — Nous avons utilisé l'atropine base mise en solution à 10 ‰ dans l'alcool à 50°. Un premier prélèvement est effectué sur cette solution.

Après alcalinisation par addition de 1/10e de volume de NaOH N, on effectue des prélèvements, d'abord après 15 mn de contact à la température ordinaire, puis après chauffage progressif jusqu'à 60°, puis à 100°, enfin après contact de 15 mn, 1 et 2 h à 100°. Dans chaque cas les prélèvements étaient neutralisés aussitôt par HCl N et soumis après dilution à 1/25 dans HCl 0,01 N à l'examen au spectrophotomètre enregistreur « Lerés T 2 D » dans la région spectrale comprise entre 2 350 et 2 800 Å.

Des tracés comparatifs étaient faits avec des solutions 0,001 M d'atropine, de tropanol, d'acide tropique, d'apoatropine et d'acide atropique dans HCl 0,01 N.

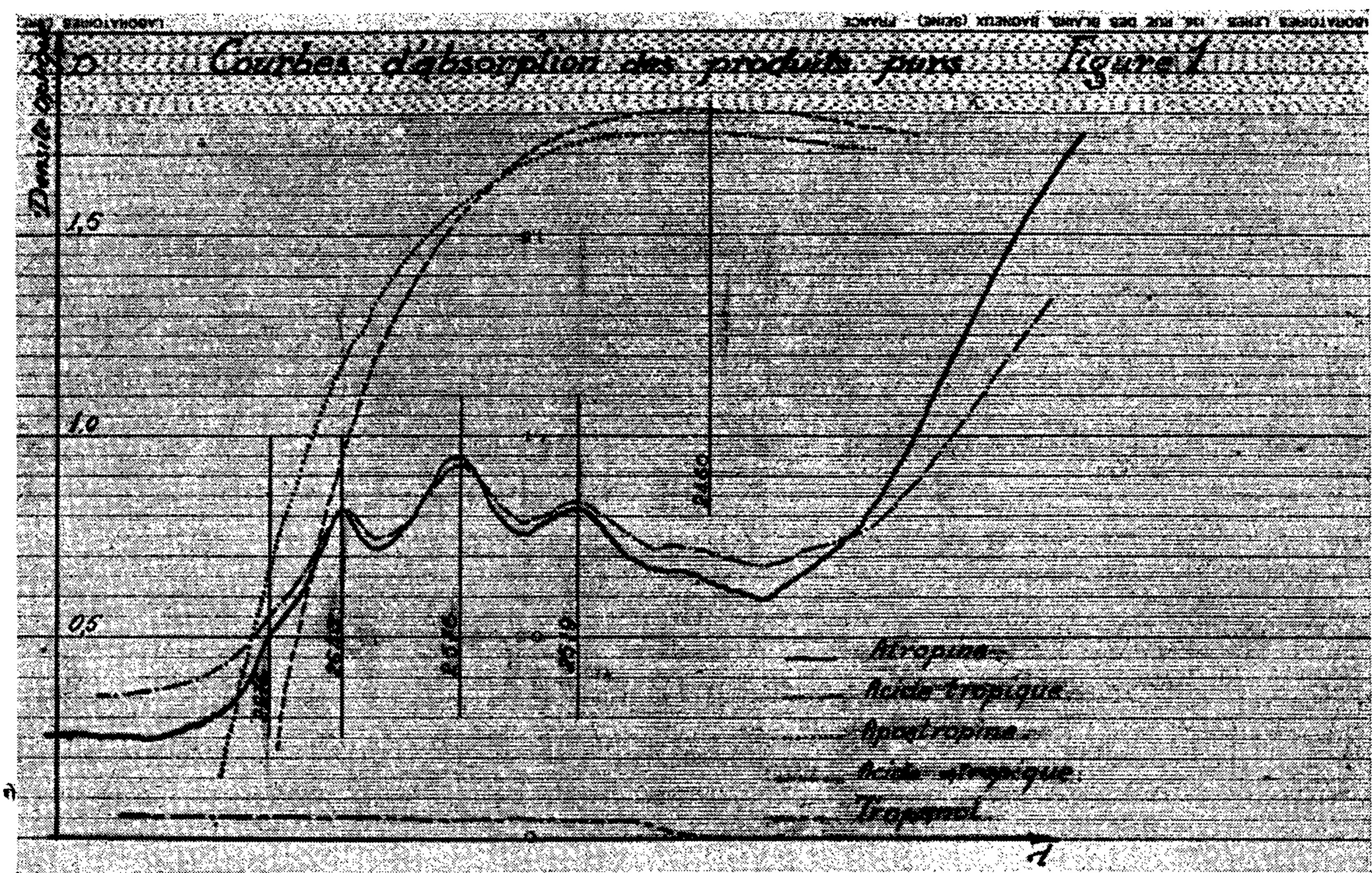
Une série de recherches a été effectuée aussi par spectrographie.

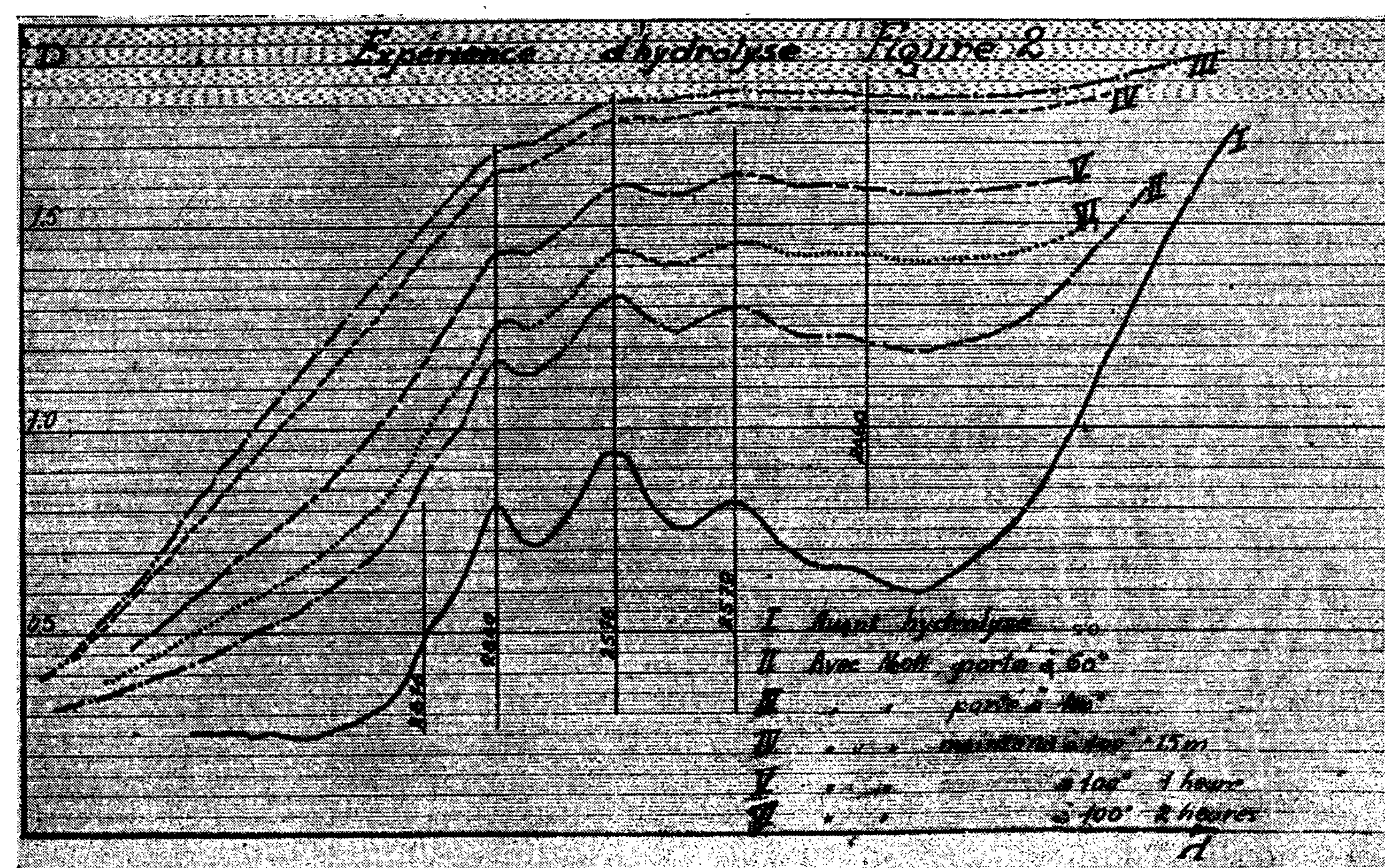
Résultats (*voir* courbes, *fig.* 1 et 2). — Le spectre d'absorption de l'atropine dans l'ultraviolet est caractérisé par quatre bandes dont les maximums sont respectivement situés à 2 519, 2 576, 2 640 et 2 676 Å. Ceci confirme les données déjà établies par V. Brustier [2] et H. Fischer [3].

L'acide tropique donne un spectre tout à fait semblable, tandis que le tropanol n'absorbe pratiquement pas dans cette région. L'apoatropine se distingue facilement par une seule bande d'absorption large dont le maximum se situe aux environs de 2 460 Å, masquant les bandes caractéristiques de l'atropine, lorsque toutes deux existent dans une solution.

L'acide atropique a un spectre identique.

L'absorption de l'atropine et de l'apoatropine dans l'ultraviolet est bien due essentiellement à la partie benzénique de l'acide tropique ou de l'acide





atropique. En outre, l'absorption plus intense de l'apoatropine est due à la double liaison de la fraction acide atropique; on sait que cette double liaison apparaît par suite de la déshydratation de l'acide tropique.

L'hydrolyse, en présence de soude, de la solution d'atropine, faite par

chauffage progressif et pendant des laps de temps croissants, permet d'observer une modification du spectre d'absorption initial : disparition progressive des bandes caractéristiques de l'atropine qui finissent par se résoudre en une seule bande large de forte intensité; ce phénomène apparaît dès la température de 60°; il s'accentue de plus en plus et, lorsqu'on atteint 100°, se produit la résolution en une seule bande présentant trois faibles points d'inflexion; si l'on prolonge le chauffage à 100° pendant 1 et 2 h, les trois points d'inflexion s'accentuent progressivement et l'on voit nettement réapparaître trois des bandes de l'acide tropique.

Ce dernier fait ne peut-il pas permettre de faire l'hypothèse qu'une partie de l'acide atropique formé se rehydraterait pour donner de l'acide tropique.

La photographie des spectres d'absorption présentés par ces mêmes solutions donne des clichés qui illustrent très heureusement les phénomènes décrits ci-dessus.

Il nous paraît donc permis de dire que le spectre observé dans le premier temps de l'hydrolyse est l'indice de l'existence d'un mélange d'atropine et d'apoatropine auquel vient s'ajouter au fur et à mesure de l'hydrolyse l'influence de l'acide tropique et surtout de l'acide atropique. Cette interprétation, à laquelle nous a conduit l'examen spectrographique dans l'ultraviolet confirme la formation d'apoatropine au cours de l'hydrolyse ménagée de l'atropine par la soude et à chaud; ce fait avait déjà été signalé comme probable après examen des chromatogrammes sur papier.

En conclusion, il nous est permis de supposer qu'au cours de cette hydrolyse il se produisait une déshydratation portant sur l'acide tropique de la molécule d'atropine préalablement à la scission de la liaison ester dans les conditions expérimentales dans lesquelles nous nous sommes placés et qu'une proportion importante de l'atropine se transforme alors en apoatropine qui s'hydrolyse ensuite.

(*) Séance du 4 juillet 1960.
(1) D. Vincent, G. Segonzac et Mlle Sesque, *Ann. Pharm. franç.*, 17, 1959, p. 241.
(2) V. Brustier, *Thèse Doctorat en Médecine*, Toulouse, 1926, p. 89.
(3) H. Fischer, *Archiv. für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, Verlag von F. C. W. Wogel, Berlin, 1933, p. 623.

(*Laboratoire de Toxicologie et Hygiène industrielle et Laboratoire de Matière Médicale de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse.*)

TOXICOLOGIE. — *Facteurs expérimentaux modifiant l'intoxication aiguë de la souris par le chlorure d'ammonium.* Note (*) de M. **Pierre Lallouette**, Mlle **Gisèle Bourderon** et M. **Jean-Claude Béguin**, présentée par M. Clément Bressou.

Les phénomènes d'intoxication aiguë de la souris par le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) paraissent liés à la vitesse de diffusion du toxique dans l'organisme. Les facteurs qui augmentent la rapidité de diffusion raccourcissent le temps de survie, tandis que ceux qui provoquent un ralentissement de la diffusion permettent de constater, à dose égale, un retard de l'apparition des symptômes et, dans certains cas, la survie des animaux.

Généralement, les symptômes de l'intoxication provoquée par le NH_4Cl apparaissent rapidement après l'injection. Après une phase d'extrême agitation de quelques minutes, l'animal se calme, demeure prostré, le corps agité de tremblements, la respiration dyspnéique. Puis se produit une crise convulsive intense généralement mortelle, quelquefois accompagnée d'hémorragies. Parfois l'animal survit à la première crise et après une période de prostration meurt dans le cours de la ou des crises suivantes.

Il est nécessaire, pour observer des résultats reproductibles, d'utiliser de préférence des animaux provenant d'une même souche, de même âge et de bon état sanitaire. Le jeûne aggrave l'intoxication aiguë et certaines épizooties peuvent la modifier.

A la suite de nos essais portant actuellement sur 2 500 souris, nous avons remarqué de plus que, pour une même dose de NH_4Cl injectée par voie sous-cutanée, les temps de survie étaient variables en fonction de facteurs influençant la diffusion du toxique dans l'organisme.

Avec notre matériel expérimental, pour des souris d'un poids moyen de 20 g $\pm$ 1, l'injection sous le pli de l'aine de 0,5 ml d'une solution de NH_4Cl, correspondant à 1,50 g/kg, provoque la mort de 100 % des animaux. Dans les mêmes conditions, l'injection de 1,25 g/kg produit 75 à 80 % de mortalité; 1 g/kg correspond sensiblement à la LD_{50} et 0,50 g/kg ne provoque pas de mortalité. Pour les doses inférieures à la LD_{100}, l'apparition des symptômes d'intoxication est un peu plus lente. Lorsque l'animal ne présente pas de crise convulsive après 60 mn, la mort survient rarement et nous n'avons pu déterminer de ce fait une dose mortelle lente.

Pour la dose de 1,50 g/kg injectée par voie sous-cutanée sous le volume de 0,5 ml, correspondant à une solution de 6 % de NH_4Cl, on observe la mort de tous les animaux d'expérience avec un temps de survie moyen compris entre 10 et 12 mn. Cette quantité de toxique administrée par la même voie sous le volume de 1 ml permet d'observer un allongement du temps de survie moyen, et la même dose, sous le volume de 2 ml, la survie de plus de la moitié des animaux.

D'autre part, l'injection sous la peau du dos provoque généralement une mortalité plus rapide que l'injection sous le pli de l'aine.

Lorsqu'on injecte le toxique sous le volume de 0,5 ml en 15 à 20 s, le temps de survie moyen est d'environ 50 % supérieur à celui enregistré pour des injections pratiquées en 2 s.

Si les animaux ne sont pas séparés, ils se battent durant la phase d'agitation, ce qui accélère l'apparition des crises convulsives. Des chocs sur le bocal ou des bruits violents produisent le même phénomène. Par contre, la manipulation des animaux dans un laboratoire isolé, leur répartition dans des bocaux individuels à l'abri d'une lumière trop vive, permettent d'allonger le temps de survie.

En anesthésiant les animaux par le chloroforme, nous avons observé — même avec l'injection de doses correspondant au double de la LD_{100} — une survie de plusieurs heures. Les animaux semblent mourir d'ailleurs de l'intoxication provoquée par l'anesthésie, puisque des témoins non inoculés sont morts sensiblement dans les mêmes délais.

Le temps de survie paraît donc directement influencé par la rapidité de diffusion du NH_4Cl. Ces observations semblent confirmer l'hypothèse qu'il existe un seuil d'élimination du toxique par l'organisme. Ce phénomène est particulièrement important pour évaluer l'activité de certaines substances s'opposant à l'intoxication provoquée par le NH_4Cl. Si une substance étudiée réduit la motilité des animaux, il sera difficile d'en interpréter valablement l'efficacité.

(*) Séance du 27 juin 1960.

VIROLOGIE. — *Spectre chromatographique des virus poliomyélitiques : caractérisation des souches.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Delsal**, **Pierre Lépine** et Mlle **Valentine Sautter**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Chaque souche de virus poliomyélitique présente une élution caractéristique sur colonne de DEAE-cellulose; elle permet de distinguer les souches virulentes des souches atténuées.

La diéthylaminoéthyl (DEAE) cellulose, dont la préparation a été décrite par Peterson et Sober ([1]), a été utilisée par Hoyer et coll. ([2]), ([3]) pour la purification des virus poliomyélitiques par la méthode chromatographique : souches Mahoney (type 1), Lansing (type 2) et Saukett (type 3). Le tampon phosphaté 0,01 M, pH 7,1 élue quantitativement le virus du type 1 et le tampon phosphaté 0,02 M, pH 7,1 élue les virus des types 2 et 3.

En appliquant cette méthode de purification des virus poliomyélitiques utilisés pour la préparation du vaccin antipoliomyélitique nous avons mis en évidence des différences très importantes dans l'évolution des diverses souches utilisées. Alors que la souche virulente Mahoney s'élue (90 à 100 %), comme l'indiquent les auteurs américains, par le tampon phosphaté 0,01 M, pH 7,1, la souche atténuée IP 1 342, de ce même type 1, ne s'élue pratiquement pas (moins de 1 %) avec ce tampon. Ce virus est, par contre, élué (85 %) en ajoutant au tampon phosphaté 0,02 M, pH 7,1 une faible concentration en chlorure de sodium (0,1 M).

Le virus poliomyélitique est cultivé sur cellules de rein de singe, concentré par précipitation méthanolique (15 % à pH 4,0 et + 4°) selon la méthode de Schwerdt et Schaffer ([4]). Après centrifugation le virus est repris dans du phosphate disodique 0,2 M et dialysé une nuit à + 4° contre du tampon phosphaté 0,01 M, pH 7,1. Après élimination de l'insoluble par centrifugation, 2 ml de ce virus, concentré 500 fois, sont chromatographiés sur 1 g de DEAE-cellulose. L'élution est faite successivement avec du tampon phosphaté 0,01 M, pH 7,1 (20 fractions de 5 ml), du tampon phosphaté 0,02 M, pH 7,1 (20 fractions de 5 ml) et un gradient tampon phosphaté 0,02 M, pH 7,1 (100 ml) chlorure de sodium 2 M (100 ml) (30 fractions de 5 ml). La densité optique de chaque fraction est mesurée à 260 et 280 mμ. Le titre infectieux des fractions, sélectionnées d'après la courbe de leur densité optique, est déterminé par l'effet cytopathogène observé sur cellules de rein de singe.

Le tableau (pourcentage du pouvoir infectieux) indique les résultats obtenus pour diverses souches et fait ressortir des différences très importantes entre elles. D'une façon générale les souches virulentes sont éluées par le tampon phosphaté 0,01 M ou 0,02 M, pH 7,1, tandis que les souches atténuées sont éluées au début du gradient de chlorure de sodium. Chaque

souche a un spectre chromatographique qui lui est propre, caractérisé par trois nombres correspondants aux élutions par le tampon phosphaté 0,01 M, 0,02 M et par le gradient de chlorure de sodium. Toute modification du comportement d'une souche s'accompagne d'une modification de son spectre chromatographique.

Pourcentage du virus élué sur colonne de DEAE-cellulose.

	Type 1 (Mahoney).		Type 1 (IP-1 342).					
Élution.	Concentration chimique.	Concentrée par ultracentrifugation.	Concentration chimique.	Concentrée par ultracentrifugation.	Avant atténuation.	Type 2 (MEF 1) (atténuée).	Type 3 (Léon).	Type 3 (58-6 593) « sauvage »
Tampon phosphaté 0,01 M, pH 7,1	90	98,6	0,2	1,2	4,3	6,4	25,8	0,9
Tampon phosphaté 0,02 M, pH 7,1	-	-	-	-	53,3	-	66,5	76
Tampon phosphaté 0,02 M + NaCl 0,1 M.	6,4	1,3 (0,1 M et 0,3 M)	83	83,4	37,2	92	7,3 (0,1 M et 0,3 M)	23 (0,1 M et 0,3 M)
Tampon phosphaté 0,02 M + NaCl 0,3 M.	3,5		16,8	15,2	5	1,4		

La concentration chimique du virus (15 % de méthanol à pH 4,0) donne la même répartition du pouvoir infectieux que la concentration par ultracentrifugation différentielle. Cependant un pic de densité optique (nucléoprotéine), trouvé pour une concentration 0,7 M en chlorure de sodium, n'existe que pour le virus concentré chimiquement. Le virus concentré chimiquement et purifié par chromatographie conserve son antigénicité. Il est dépourvu de protéines et nucléoprotéines cellulaires de rein de singe.

La différence d'élution entre les souches virulentes et atténuées s'explique par la différence de constitution de la surface virale. La DEAE-cellulose étant basique, un virus, tel que la souche Mahoney, non adsorbé sur la colonne, a une constitution nettement basique [Levintow et Darnell ([5])]. Le virus s'élue en fonction de son point isoélectrique de plus en plus acide. On peut donc prévoir que la surface de la souche atténuée IP 1 342 aura une constitution moins basique que celle de la souche Mahoney. Une analyse des acides aminés du virus purifié montrera le bien-fondé de cette explication.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

([1]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 751.
([2]) *Science*, 127, 1958, p. 859.
([3]) *Virology*, 7, 1959, p. 462.
([4]) *Virology*, 2, 1956, p. 665.
([5]) *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 70.

(*Service des Virus, Institut Pasteur Paris.*)

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Des cellules à granulations éosinophiles sont les éléments réactionnels principaux dans les processus inflammatoires déclenchés expérimentalement au niveau du mésentère de la Grenouille.* Note (*) de MM. **Antoine Jullien**, **Jean Cardot**, M[lles] **Michèle Joly** et **Geneviève Carrey**, présentée par M. Léon Binet.

Certaines substances telles que la cantharidine et le formol dilué, mises en contact avec le mésentère de la Grenouille provoquent au point irrité une réaction de défense marquée par une massive éosinophilie dont les éléments tirent leur origine des cellules éosinophiles du conjonctif et peut-être, aussi, des leucocytes éosinophiles du sang.

L'étude que nous poursuivons des éléments figurés du sang, de la formule leucocytaire et de ses variations chez la Grenouille, nous ont incités à rechercher l'intervention possible de ces cellules sanguines, ou de certaines d'entre elles, dans les inflammations provoquées chez cette espèce et les modalités de ces réactions. Notre but a été également la comparaison des processus tels qu'ils pourraient apparaître chez un Vertébré inférieur comme la Grenouille, en réaction de défense consécutive à l'introduction d'un agent irritant et ceux déjà décrits par l'un de nous [1] chez un Invertébré de la classe des Mollusques Céphalopodes, la Seiche.

Le mésentère de la Grenouille se révèle comme un lieu particulièrement favorable pour ce genre de recherches; sa minceur, sa transparence font qu'il est possible, sans pratiquer de coupes, de l'examiner dans sa totalité, de déterminer l'aspect des lésions, leurs limites et la nature des cellules qui apparaissent à leur niveau.

La technique, chez la Grenouille, consiste à sortir une anse intestinale et à l'étaler sur un lit d'ouate imprégné de liquide physiologique. L'anse disposée ainsi en éventail reste dans cette position sans qu'il soit besoin de la fixer autrement. La Grenouille, maintenue en décubitus dorsal, est placée dans une atmosphère humide pour éviter la dessiccation du champ opératoire et du tégument.

Un irritant de très faible volume est disposé sur le mésentère entre deux des vaisseaux de plus gros diamètre. Nous avons essayé trois types d'irritants : la cantharidine, le formol et l'essence de térébenthine. Un petit cristal du premier est posé à l'endroit choisi. Le formol et l'essence de térébenthine sont mis en contact, avec cette membrane, à l'aide d'un minuscule tampon d'ouate. Ainsi, l'agression reste très localisée et permet, par la suite, de déterminer d'une manière précise la zone réactionnelle. Des trois agents irritatifs cités, c'est la cantharidine, puis le formol qui se sont montrés les plus actifs et qui nous ont donné les résultats les plus rapides; la térébenthine a une action beaucoup plus lente. Les temps de

pose ont été échelonnés de une à 26 h. A leur expiration, l'anse intestinale excisée est fixée par l'alcool-formol, colorée à l'éosine, et montée au baume. Nous n'avons pas effectué de coloration nucléaire, les noyaux restant d'ailleurs visibles et analysables, notamment par l'observation en contraste de phase.

Résultats. — Dans le mésentère normal on observe, de place en place, des cellules à granulations éosinophiles; le noyau forme une plage claire au milieu de granulations qui sont réfringentes et colorables en rose vif par l'éosine. Il en existe souvent le long des vaisseaux, mais, très rarement, en petits amas; on ne peut affirmer qu'il en existe à l'intérieur des vaisseaux. Les granulations sont égales, contiguës, de grande taille, leur répartition est homogène dans tout le cytoplasme.

Après action de l'irritant, dans les cinq ou six premières heures qui suivent sa mise en place, on observe, dans toute la zone avoisinante, une augmentation de la densité des cellules que nous venons de décrire. Mais c'est surtout après 18 à 26 h que le taux des cellules éosinophiles est considérablement accru par rapport à celui du mésentère normal; elles sont surtout concentrées au niveau du point où a été posé l'irritant. Ces éléments n'ont pas une forme globuleuse, ils paraissent s'étirer parallèlement aux vaisseaux; leur contour est irrégulier; les noyaux clairs, facilement repérables, occupent une position excentrique; ces cellules sont en contact étroit, mais elles ne paraissent pas fusionner entre elles; leur contour est net. En s'éloignant de l'amas central correspondant à l'emplacement de l'irritant, la densité de ces cellules diminue et l'on passe progressivement à des amas de moindre importance, puis à des cellules séparées et au mésentère normal.

Discussion. — Il faut se demander d'où proviennent les éléments constitutifs de l'éosinophilie développée localement. On trouve, chez la Grenouille, des cellules éosinophiles dans trois tissus différents; en dehors du tissu conjonctif où nous les avons décrites, elles existent dans le sang et dans la moelle osseuse. Celles du sang circulant peuvent être observées sur des frottis colorés par le May-Grünwald-Giemsa ou par l'hémalun-éosine; leur noyau est plus ou moins lobé, parfois en U et placé excentriquement; leur taille est de 15 μ en moyenne. Les granulations ont le même aspect que celles des cellules éosinophiles du tissu conjonctif. Le nombre de ces cellules est variable, de 0 à 22 %. Le sang de certaines Grenouilles en est donc totalement dépourvu. On a là une constatation à rapprocher de celle qui est mentionnée par C. Toumanoff et J. Durand chez les Poissons marins (2); pour 16 espèces qu'ils ont étudiées, ils n'ont rencontré des leucocytes éosinophiles que chez une seule d'entre elles, et ces auteurs émettent l'hypothèse que ces éléments peuvent être localisés ailleurs que dans le sang circulant, leur apparition dans la circulation étant exceptionnelle.

Si l'on fait des frottis de moelle de fémur de Grenouille, on observe, après coloration par le May-Grünwald-Giemsa, la présence de nombreuses cellules bourrées de granulations éosinophiles et dont le noyau plus ou moins lobé est souvent excentrique.

L'examen comparé de ces trois types respectifs de cellules existant en des lieux différents : sang, conjonctif et moelle osseuse, faisant ressortir la similitude de leurs constituants, confirme l'idée d'une étroite parenté entre eux. Ils correspondent — à n'en pas douter —, à une seule forme cellulaire et il est vraisemblable que les éléments qui constituent l'épaisse nappe réactionnelle développée dans le mésentère par l'action des irritants, proviennent, pour une large part, des cellules éosinophiles éparses dans le conjonctif normal, mais aussi des leucocytes du sang. On peut supposer que les cellules éosinophiles conjonctives ont pour origine les cellules de la moelle osseuse après passage dans le sang circulant.

Les auteurs cités plus haut ont également observé [3], chez un Poisson marin, après inoculation dans la cavité abdominale d'une suspension d'encre de Chine, une éosinophilie locale de la cavité générale qui peut être considérée comme une réaction de défense consécutive à l'introduction de corps étrangers.

Il est aussi intéressant de rapprocher des phénomènes observés chez la Grenouille ceux qui ont été recueillis chez la Seiche par l'un de nous [1]; chez le Mollusque Céphalopode, les processus inflammatoires consécutifs à l'introduction d'agent irritant, soit dans le tégument, soit dans certains organes (Hépatopancréas), sont caractérisés par l'intervention exclusive de leucocytes à granulations éosinophiles.

Quant aux problèmes de l'évolution ultérieure des cellules réactionnelles chez la Grenouille et des modifications éventuelles des granulations ils pourront être résolus par de nouvelles expérimentations.

(*) Séance du 4 juillet 1960.
(1) A. Jullien, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 526 et 644.
(2) C. Toumanoff et J. Durand, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 433.
(3) J. Durand et C. Toumanoff, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 513.

(Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Besançon.)

La séance est levée à 15 h 55 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juin 1960.

Bibliothèque de thérapeutique médicale, dirigée par Raymond Turpin. Année 1955. *Traitement des lithiases rénales*, par Maurice Lœper, Jean Cottet. *Traitement de l'angine de poitrine d'origine coronarienne et de l'infarctus du myocarde*, par Marcel Mouquin, Claude Macrez, Pierre-Y. Hatt. *Traitement de l'athérosclérose*, par Jacques Lœper. *Les anticoagulants en thérapeutique*, par Jean-Pierre Soulier, Marie-J. Larrieu. *Traitement des néphrites aiguës*, par Maurice Dérot, M. Miocque, Gilbert Lagrue. *Prophylaxie et traitement des complications veineuses post-opératoires*, par J. Boudreaux. *Traitement des diarrhées du nourrisson*, par Jean Lévesque. Année 1956. *Rhumatisme chronique. Méthodes thérapeutiques*, par Florent Coste, N. Bourel. *Traitement de l'apoplexie cérébrale*, par Jacques Haguenau, Jean Pecker. *Bases pharmacodynamiques de la thérapeutique du système nerveux autonome*, par René Hazard. *Traitement du diabète sucré*, par Raoul Boulin. *Les constipations et leur traitement*, par André Lambling, Jacques Soullard. *Traitement de la maladie de Hodgkin*, par Georges Marchal, Lucien Mallet, Gérard Duhamel. Année 1957. *Traitement d'urgence des intoxications*, par René Fabre, René Truhaut, Marie-Thérèse Régnier. *Traitement des affections thyroïdiennes*, par Marcel Perrault, Boris Klotz. *Thérapeutique antibiotique*, par Raymond Turpin, Henri Velu. *L'enfant inadapté. Rôle médico-social du médecin*, par Léon Michaux, Didier-Jacques Duché. *Les régimes du nourrisson bien portant ou malade*, par Pierre Delthil. Année 1958. *Traitement des suppurations broncho-pulmonaires*, par Henri Warembourg, M. Pauchant. *L'enfant physiquement handicapé. Rôle médico-social du médecin*, par Clément Launay, Didier-Jacques Duché. *Diététique thérapeutique*, par J. Trémolières, A. Massé, L. Delbès, J. Claudian, C. Flament, J. Paschoud, G. Péquignot, F. Vinit. *Prophylaxie et thérapeutique de la lèpre*, par Roland Chaussinand. *Traitement des mycoses*, par Jean Gaté, Jean Coudert. *Sénescence et sénilité*, par François Bourlière. *Le nouveau-né. Thérapeutique médicale. Prévention et soins*, par Marcel Lelong, François Lepage, Alfred Rossier, François Alison, Daniel Alagilli, G. David. *Oto-rhino-laryngologie. Directives thérapeutiques médico-chirurgicales*, par Maurice Aubry, Gilbert Sénéchal. Année 1959. *Traitement des suppurations uréto-génitales et de leurs complications chez l'homme et chez la femme*, par Pierre Durel, André Siboulet. *Ophtalmologie. Directives thérapeutiques médico-chirurgicales*, par Guy Affret, Gabriel Lombard. *Pratique médicamenteuse. Prescriptions. Dénominations. Présentation. Posologie*, par René Hazard, Jacques R. Boissier, Paul Lechat. *Le nouveau-né. Directives thérapeutiques médico-chirurgicales*, par Marcel Fèvre. *Traitement des anémies*, par Jacques Mallarmé. Année 1960.

Thérapeutique stomatologique. Directives médico-chirurgicales, par MICHEL DECHAUME, MAURICE GRELLET. *Traitement des cancers. Épithéliomas. Leucémies. Sarcomes. Directives médico-chirurgicales.* Travail de l'INSTITUT GUSTAVE ROUSSY. *La méningite tuberculeuse et son traitement*, par JEAN FOUQUET. *Traitement des maladies de la rate*, par JEAN OLMER, MAURICE MONGIN, RAYMOND MURATORE, PAUL CASANOVA, YVES CARCASSONNE. Paris, G. Doin; 35 vol. 25 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Traité de zoologie. Anatomie. Systématique. Biologie, dirigé par PIERRE-PAUL GRASSÉ. Tome V. Fasc. I. *Annélides. Myzostomides. Sipienculiens. Echiuriens. Priapuliens. Endoproctes. Phoronidiens*, par MARCEL AVEL, PAUL DE BEAUCHAMP, PAUL BRIEN, CONSTANTIN DAWYDOFF, MARCEL DURCHON, PIERRE FAUVEL, PIERRE-PAUL GRASSÉ, HERVÉ HARANT, MARCEL PRENANT, JEAN ROGER, ANDRÉE TÉTRY. Fasc. II. *Bryozoaires. Brachiopodes. Chétognathes. Pogonophores. Mollusques.* (*Généralités. Aplocophores. Polyplacophores. Monoplacophores. Bivalves*), par PAUL DE BEAUCHAMP, PAUL BRIEN, ÉMILE BUGE, ANDRÉ FRANC, A. V. IVANOV, H. LEINCHE, PIERRE MANIGAULT, ADOLPHE PORTMANN, JEAN ROGER, K. G. WINGSTRAND. Paris, Masson, 1960; 2 vol. 25 cm.

Faits, dates et noms à ne jamais oublier, par ALFREDO CORTI. Estratto da *Scientia medico italica.* Vol. VIII, 1959, nº 1. Roma, Il pensiero scientifico; 1 fasc. 24 cm.

Contribution à l'étude des spermatozoïdes de Taxus baccata, par M. FAVRE-DUCHARTRE in *Revue de Cytologie et de biologie végétales*, tome XXI, fasc. 4, 1960; 1 fasc. 25 cm.

Météorologie synoptique et surveillance permanente de la teneur de l'air en substances radioactives à longues demi-périodes, par JEAN LUGEON, in *Industries atomiques*, nºs 1-2, 1958; 1 extrait 24 cm.

Extraits des *Actes de la Société helvétique des sciences naturelles*, Glaris, 1958, p. 106 : *Comparaison entre le radiogoniographe à secteur étroit et le radiogoniomètre à rayon cathodique*, par JEAN LUGEON, JEAN RIEKER; p. 107 : *Valeur moyenne approximative du gradient de potentiel et de la conductibilité électrique dans la haute atmosphère de Payerne*, par JEAN LUGEON. Lausanne, 1959, p. 116 : *Les recoupements radiogoniographiques des grands foyers orageux de l'hémisphère nord depuis la base Spitzberg-Suisse* (4 200 *Km*), par JEAN LUGEON et JEAN RIEKER; p. 120 : *Comparaison du régime des parasites atmosphériques polaires et européens*, par JEAN LUGEON; p. 122 : *Mesures de l'électricité atmosphérique et de la radioactivité de l'air à Murchison Bay, Spitzberg* (80º N), *pendant l'Année géophysique internationale* 1957-1958, par JEAN LUGEON, ANDRÉ JUNOD, PIERRE WASSERFALLEN. Zurich; 5 extraits 23 cm.

White Dwarf's and Stellar evolution, by WILLEM J. LUYTEN, in *American scientist*, vol. 48, nº 1, 1960; 1 fasc. 23,5 cm.

Bruce proper motion survey. Final Report, by WILLEM J. LUYTEN. Minneapolis, Minn. 1960; 1 fasc. 23,5 cm.

A Search for faint blue stars. XVIII. *The far southern hemisphere*, by WILLEM J. LUYTEN, JEAN H. ANDERSON. XIX. *The region of the Horsehead nebula*, by WILLEM J. LUYTEN, JEAN H. ANDERSON. XX. *The Rho ophiuchi region*, by WILLEM J. LUYTEN. Minneapolis, Minn., *The Observatory University of Minnesota*, 1959; 1 fasc. 27 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 JUILLET 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

M. le **Président** annonce que la prochaine séance annuelle des prix aura lieu le mardi 13 décembre 1960, dans la salle des États du Musée du Louvre.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Neuilly-sur-Seine, le 14 juillet, de M. le Duc **Maurice de Broglie**. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil, et donne ensuite la parole à M. **Louis Leprince-Ringuet** pour la lecture de la Notice nécrologique.

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

Notice nécrologique sur le Duc Maurice de Broglie,
par M. **Louis Leprince-Ringuet**.

Une première et sèche énumération de dates permet de situer dans le temps la carrière du **duc de Broglie**. Né le 27 avril 1875 à Paris, il poursuit des études secondaires brillantes au Collège Stanislas. Il est reçu premier en 1893 à l'École Navale; il reste dix ans dans la Marine jusqu'en 1904, date de sa démission, à 29 ans. Pendant sa carrière d'officier de Marine, il s'intéresse aux problèmes scientifiques et techniques de son Corps, la radio balbutiante en particulier, puis, après sa démission, il installe dans son hôtel de la rue Chateaubriand un petit laboratoire qui bientôt s'étendra du sous-sol aux étages supérieurs. Il y étudie l'ionisation des gaz, et de façon plus précise les fines particules électriquement chargées, comme la fumée du tabac. Ces études sur le mouvement de tels ions dont les dimensions sont énormes devant celles des molécules — ce qui permet d'ailleurs de connaître leur déplacement — aboutissent à une thèse de Doctorat en 1908. Examinant pour la première fois de telles particules à l'ultramicroscope et dans un champ électrique, Maurice de Broglie montre qu'elles

se chargent lorsqu'elles sont exposées aux rayons X ou γ : on voit une particule, primitivement neutre, acquérir subitement une charge électrique quand le gaz est soumis à une radiation ionisante. C'est le principe qui fut appliqué depuis par Millikan dans sa célèbre expérience.

En 1913 c'est l'élégante méthode du cristal tournant imaginée par Maurice de Broglie pour étudier les spectres de rayons X. A chaque angle de réflexion de rayons X sur un réseau défini d'un cristal correspond une longueur d'onde déterminée; on enregistrera sur une plaque photographique fixe les positions successives d'un faisceau réfléchi sur un cristal, tournant d'une façon lente et continue. Cette méthode fournit d'admirables spectres : elle a permis, dès sa mise en application, de doubler ou parfois tripler le nombre des raies X alors connues, de dédoubler des raies considérées comme simples, de vérifier la loi que Moseley venait d'énoncer.

*
* *

Puis c'est la guerre de 1914. Maurice de Broglie est mobilisé comme lieutenant de vaisseau; la radio devait prendre un développement considérable et le jeune savant participe aux recherches correspondantes. Il poursuit également d'autres études, relatives à l'écoute et à la détection sous-marines auxquelles il apporte une contribution importante.

Après la guerre l'activité scientifique reprend, lentement, faute de jeunes et de crédits. Il faudra plus de dix années avant d'assister au grand renouveau de la Physique expérimentale et au départ foudroyant de la science des réactions nucléaires. Pendant cette période, Maurice de Broglie avec son élève Alexandre Dauvillier poursuit une étude très affinée des discontinuités d'absorption et des spectres corpusculaires dus aux rayons X et publie avec son jeune frère Louis, l'admirable Ouvrage sur la Physique des rayons X et γ dans la collection des Conférences-rapports. L'Académie des Sciences l'élit en 1924.

C'est peu avant la guerre de 1914 que M. Louis de Broglie, attiré par son frère, commence à s'intéresser aux rayonnements, à leur action sur la matière, à leur nature profonde. Initié par Maurice, nommé secrétaire du Congrès Solvay de 1911, Louis de Broglie s'intéresse vivement aux problèmes passionnément discutés alors. Mais c'est après la guerre qu'il suit l'activité du laboratoire de son frère, à laquelle il apporte sa collaboration constante.

Je ne crois pas trahir la pensée de notre secrétaire perpétuel, en insistant sur le bienfait considérable communiqué au jeune physicien théoricien par le contact avec la discipline expérimentale que poursuivait si heureusement Maurice de Broglie dans son centre de travail.

Puis les élèves se font plus nombreux; nous les retrouverons dans un instant. Il faut agrandir le laboratoire qui connaît une activité scientifique sans cesse renouvelée : la science nucléaire s'y développe sous diverses

formes, en parallèle avec celle des rayons X et des électrons : une proportion très importante des travaux effectués en France dans ces domaines provient du centre que dirige Maurice de Broglie. Cependant, en 1934, l'Académie Française l'avait élu dans son sein. Pendant la seconde guerre, en 1942, le Collège de France, unanime, lui demande de prendre l'enseignement que les Allemands avaient retiré à Paul Langevin, destitué de sa chaire et persécuté. Maurice de Broglie accepte et ne craint pas, avec beaucoup de sérénité et de courage de prononcer l'éloge de son prédécesseur au cours d'une séance particulièrement émouvante.

Depuis dix ans, comme président du Conseil Scientifique de l'Énergie Atomique, l'influence du duc de Broglie s'exerçait sur ce grand organisme : à plusieurs reprises et de façon très précise, elle fut d'une extrême efficacité pour maintenir sa bonne orientation.

*
* *

Je voudrais maintenant, mes chers Confrères, après cette énumération un peu sèche d'événements successifs, revenir à la magnifique période que j'ai connue rue Lord-Byron entre les deux guerres et montrer, avec toute la filiale affection que je lui porte, quelques traits du visage si attachant de celui qui fut mon maître. Après 1925, époque de l'agrandissement de son laboratoire, Maurice de Broglie eut beaucoup d'élèves, disons plutôt de disciples. Il sut les former avec une inépuisable patience et une bienveillance constante. Qu'il soit permis à l'un d'eux, qui ne fut ni parmi les premiers ni parmi les derniers et qui garde la marque de cette formation comme un trésor d'un grand prix, d'évoquer ici ses premiers temps de physicien.

Dix années auprès du duc de Broglie furent dix années heureuses, bénies si l'on peut dire, une tranche d'existence si pure et si parfaite, que toute la vie en reste marquée comme d'une grâce particulière, reçue et longuement développée.

Je souhaite que d'autres, nombreux, parmi les jeunes scientifiques, puissent connaître auprès de maîtres comparables, le charme et le bienfait d'une telle formation, mais il faut dire que c'est là chose rare.

Lorsque j'eus la chance d'être présenté à Maurice de Broglie, c'était en 1929, à une époque où la physique expérimentale commençait à se transformer sous l'impulsion des premières découvertes des transmutations artificielles que l'École de Cambridge, avec son grand animateur Lord Rutherford avait réussi à mettre en lumière. Incertain d'une vocation non encore explicite, j'allais parfois rendre visite, sans bien savoir pourquoi, à Jean Trillat qui, dans une petite pièce installée au sous-sol du Laboratoire de la rue Lord-Byron, explorait sous la direction du duc de Broglie, le monde moléculaire par le moyen des rayons X. Il me montrait des appareils fort simples et ingénieux grâce auxquels il obtenait de précieux rensei-

gnements sur les dimensions et l'organisation des composés organiques à longue chaîne.

Au-dessus, dans une salle assez classique du premier étage se trouvait Jean Thibaud dont l'activité principale était orientée vers la spectroscopie des rayons γ et l'étude des trajectoires que décrivent les particules électrisées rapides dans les champs magnétiques, prélude à la fructueuse méthode de la trochoïde et aux travaux sur la matérialisation des électrons.

Mais le plus curieux était sans doute le laboratoire d'Alexandre Dauvillier, immense pièce sombre, située non loin de celle de Thibaud, passage vers l'immeuble de la rue Chateaubriand. Là, au milieu des protections de plomb, les appareils compliqués apparaissaient un peu partout : d'un tube fermé par une mince feuille d'aluminium sortaient des flots d'électrons de grande vitesse, dont le parcours était lumineux, et l'action, sur la matière, de ces particules était soigneusement étudiée. Le laboratoire présentait un aspect étrange : on y rencontrait des fils électriques en tous sens; les hautes tensions parcouraient des tiges courant près du plafond, et parfois des effluves et même des décharges crépitaient intempestivement dans un coin de la grande pièce.

Après un stage auprès de Trillat puis de Dauvillier, au terme duquel les rayons X et les électrons apparaissaient avec un tout autre visage que celui, si terne, des livres et des cours, Maurice de Broglie me prit auprès de lui, dans la partie du laboratoire le plus proche de son bureau, donnant rue Chateaubriand. Là se trouvait deux tout petits appareils de Wilson, avec lesquels un japonais avait travaillé peu auparavant, et, naturellement, on les utilisa.

Mais la pensée du duc de Broglie était déjà tournée vers la physique nucléaire; l'importance du développement des transmutations ne lui échappait pas. Voyant loin dans l'avenir, il était préoccupé de modifier en partie l'activité de son laboratoire afin de pénétrer dans ce domaine si prometteur. C'est pour cela que le premier travail envisagé par lui fut la réalisation d'un amplificateur linéaire de très grande sensibilité qui, relié à une chambre d'ionisation de petit volume, permettrait de détecter individuellement les particules nucléaires produites au cours des transmutations.

Aucun appareil de ce genre n'existait encore en France, tandis qu'à l'étranger quelques rares prototypes apparaissaient çà et là. Ce fut un succès. Je me rappelle la présentation par Maurice de Broglie et son élève de ce détecteur à la Société de Physique, en présence de Mme Curie intervenant pour dire son intérêt. Grâce à cet appareil, on parvenait à reconnaître le passage d'un proton rapide et même à caractériser sa vitesse : on put alors se lancer avec un bon outil dans l'étude des réactions nucléaires, malgré la rareté des projectiles, car le laboratoire de la rue Lord-Byron ne disposait pas d'importantes quantités de produits radioactifs; il ne

pouvait surtout pas élaborer des sources de polonium, précieux agent de bombardement fournissant des particules α sans contamination γ.

Aussitôt après la découverte du neutron, l'amplificateur permit d'effectuer d'intéressants travaux sur cette particule; de plus, pour l'obtenir en flux suffisamment intenses, l'idée vint à Maurice de Broglie d'introduire du beryllium en poudre dans des ampoules contenant des produits radioactifs, notamment du radium ou du radon. On sait quelle importance ont prises dans les années suivantes les sources radium-beryllium. Nous passions des heures à limer le métal dur pour le réduire en poudre, mais nous ignorions alors la toxicité de cette poudre, qui aspirée par les poumons, les abîme très vite et provoque le bérylliose. Heureusement pour nous les quantités traitées étaient faibles.

Pendant que se poursuivaient ces recherches sur les transmutations et les neutrons, recherches qui commençaient à gagner le laboratoire de Jean Thibaud, un jeune physicien italien Bruno Rossi, heureux d'acquérir un complément de formation auprès de Maurice de Broglie et attiré par la réputation de l'amplificateur proportionnel, vint s'initier à cette technique en 1932. Il venait d'être formé en Allemagne, auprès de Bothe, à celle des compteurs d'électrons, qui commençaient à prendre leur forme définitive, et avait même résolu de façon très élégante le problème de la détection d'impulsions se manifestant au même instant dans deux ou trois compteurs : « le circuit de coïncidence » de Rossi est encore la base des dispositifs parfois très subtils et complexes qui sont si répandus aujourd'hui.

Le séjour de Rossi fut des plus fructueux : par un échange bien naturel, le laboratoire du duc de Broglie fut initié aux compteurs d'électrons et aux coïncidences qui permettent de reconnaître les rayons très pénétrants au milieu d'autres, plus mous, et définir leur direction. C'était la porte ouverte vers le monde merveilleux des rayons cosmiques, particules ultra-pénétrantes susceptibles d'être utilisées comme agents de transmutations.

Ainsi l'activité nucléaire introduite par le duc de Broglie se développait, très rapidement, dans deux directions : celle employant les sources radioactives classiques s'installait finalement du côté de la rue Lord-Byron, avec Jean Thibaud; celle s'orientant vers le rayonnement cosmique restait rue de Chateaubriand et m'était confiée. C'est là que furent construits les appareils qui explorèrent ce rayonnement au niveau de la mer entre Hambourg et Buenos-Aires en 1933, apportant des renseignements détaillés sur l'effet global de latitude découvert par Clay peu de temps auparavant.

C'est également auprès du duc de Broglie que fut réalisée la chambre de Wilson qui, transportée à Bellevue dans le champ magnétique de l'électro-aimant de l'Académie des Sciences, le plus puissant de l'époque, permit d'effectuer les premières mesures sur les particules dont l'énergie pouvait dépasser 10 milliards d'électrons-volts, de découvrir la prédominance des

rayons chargés positivement, de pressentir, sans toutefois parvenir à l'affirmer, l'existence du méson.

De nouveaux physiciens venaient s'ajouter à ceux qui travaillaient déjà depuis plusieurs années. Le Père Dupré la Tour auprès de Thibaud, Jean Crussard sur le rayonnement cosmique, Claude Magnan et Louis Cartan en Physique nucléaire classique. Après le départ de Jean Thibaud, ce fut Louis Cartan qui développa rue Lord-Byron avec grand succès les dispositifs d'optique des ions lourds, les lentilles électrostatiques focalisantes calculées par lui pour la spectrographie de masse. Claude Magnan s'orienta de son côté, avec plus tard Ambrosino vers l'utilisation du générateur Cockroft-Walton de 300 000 V, que M. de Broglie avait fait installer dans une courette d'angle du local de Dauvillier.

*
* *

Mais je voudrais revenir sur l'attitude si exemplaire de M. Maurice de Broglie envers ses disciples : il leur consacrait, non sans une patience extrême, une grande part de son temps. Il était constamment libre pour ses élèves. On pouvait à n'importe quel moment frapper à la porte du grand bureau tout rempli d'ouvrages et de revues scientifiques, et toujours un visage bienveillant, affectueux, heureux, un visage de lumière vous accueillait. Les heures passaient en une sorte de conversation parsemée de questions, de discussions, de raisonnements, de digressions fréquentes, d'où l'humour était loin d'être exclu.

Jamais un mot de blâme pour une question irréfléchie, pour un raisonnement défectueux : toujours la patience la plus exquise qui corrige avec discrétion, qui incite à la confiance et au progrès.

Mais sans doute l'essentiel n'était pas l'exposé des mécanismes d'émission ou d'absorption des rayonnements : l'essentiel c'est ce qu'on ne trouve pas dans les livres, mais ce qu'on découvre auprès d'un maître, la juste proportion des choses, le sens de ce qu'on peut croire et de ce dont il faut douter, le sens de ce qui est solide et des échafaudages fragiles, le sens de ce qui est important et de ce qui est seulement accessoire. Et aussi, et surtout peut-être, la sagesse de savoir que la seule logique ne gouverne pas le monde, que les raisonnements trop simples cachent en général quelque fêlure, qu'une expérience est bien rarement cruciale : non seulement dans la vie, mais même dans le domaine d'une science comme la Physique, un manque d'intuition conduit à une très fausse image du monde.

Maurice de Broglie fut pour ses disciples le maître authentique, celui sous la « guidance » duquel il est bon de se trouver, le maître toujours présent, toujours accueillant, toujours humain. L'un des aspects les plus bienfaisants de son caractère était qu'il faisait la plus large confiance à tous.

Cette attitude est merveilleuse car on se sent compris, épaulé même si le travail ne donne pas, comme cela est fréquent, les résultats espérés, même s'il semble vain, le jeune chercheur, qui a tant besoin d'encouragements dans son œuvre de création, n'est pas déçu : il poursuit son labeur avec zèle, encouragé par un maître qui lui fait confiance.

Voici que les élèves du duc de Broglie ont grandi, et qu'ils ont à leur tour des responsabilités accrues. Alors, se rappelant le temps béni de leur formation, ils s'efforcent, dans leur nouvelle fonction d'enseignement et de direction, de se reporter au souvenir des années passées. Leur voie est tracée avec évidence : plus leur maître est présent dans leur pensée, plus leur attitude sera bienfaisante et plus beaux seront les fruits.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie est informée

des **Journées d'études sur la Recherche appliquée**, qui auront lieu à Lyon, les 16 et 17 septembre 1960;

d'un « **International symposium on inorganic polymers** », organisé par la « Chemical Society » de Londres, qui aura lieu à l'Université de Nottingham, du 18 au 21 juillet 1961.

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau de l'Académie la *Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs pour l'an* 1961, publiée par le Bureau des longitudes.

M. **Erich von Tschermak-Seysenegg** adresse en hommage à l'Académie une courte notice sur sa vie et ses travaux, extraite de *Nova Acta Leopoldina.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Die Frequenzabhängigkeit der ionosphärischen Absorption*, von Klaus Bibl, Adolf Paul und Karl Rawer et *Longitudinal- und Transversal-Wellen im Lorentz-Plasma*, von Karl Rawer und Kurt Suchy (Ces Mémoires constituent des développements de Notes parues dans les *Comptes rendus.*)

2° Jean Pelseneer. *La Réforme au* XVIe *siècle à l'origine de la science moderne. — Catalogue sommaire des manuscrits du fonds Leo Errera de l'Université de Bruxelles.*

3° *Ciba foundation symposium on congenital malformations.*

4° Annales de l'Institut national de la recherche agronomique. Série C bis. Annales des Épiphyties : *Annales de l'abeille.* 1re année. nos 1 à 4; 2e année. nos 1 à 4.

5° Academia republicii populare Romîne. *Fauna republicii populare Romîne. Amphibia.* Volumul XIV. Fascicula 1.

6° Id. Institutul de ftiziologie. *Probleme de tuberculoză.* Vol. I. Sub redactia Acad. M. Nasta.

7° Académie hongroise des sciences. *Acta paediatrica hungarica.* Vol. I, fasc. 1.

Il signale également un fascicule multicopié :

Centre technique des industries de la fonderie. 1959. *Rapport d'activité.*

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Célérité des ondes et surpressions dans les conduites forcées.* Note (*) de MM. **Léopold Escande, Gaston Remenieras** et **Jean Claria.**

Dans un travail précédent, l'un de nous [1] a mis en évidence divers procédés permettant d'augmenter la déformabilité du milieu intéressé par les surpressions dans les conduites forcées et de réduire notablement, de ce fait, la célérité a des ondes.

Soit ξ_M la surpression maximale engendrée par une fermeture linéaire complète de durée T' de l'extrémité aval d'une conduite forcée, de longueur L, sous une pression statique y_0, avec une vitesse initiale v_0, nous avons étudié de façon systématique comment varie ξ_M lorsque la célérité a croît de zéro à son maximum a_3, qui correspond à l'absence de tout dispositif réducteur et qui peut être calculé par la formule d'Alliévi.

Dans la présente Note, nous résumons les conclusions auxquelles nous conduit cette étude, basée sur les formules approchées de de Sparre, pour fermetures lentes :

(1) si $\frac{av_0}{2gy_0} < 1$: (1') $\xi_M = \frac{2Lv_0}{gT'} \frac{1}{1 + \frac{av_0}{2gy_0}\left[1 - \frac{2L}{aT'}\right]}$;

(2) si $\frac{av_0}{2gy_0} = 1$: (2') $\xi_M = \frac{2Lv_0}{gT'} \frac{1}{2 - \frac{2L}{aT'}}$;

(3) si $\frac{av_0}{2gy_0} > 1$: (3') $\xi_M = \frac{2Lv_0}{gT'} \frac{1}{2 - \frac{2Lv_0}{gT'} \frac{1}{2y_0}}$.

Appelons :

a_3, la valeur de la célérité a existant en l'absence de tout dispositif et déterminée par la formule d'Alliévi;

$a_1 = (2L/T')$, la célérité pour laquelle la fermeture s'effectue en une durée égale à celle d'un aller retour de l'onde le long de la conduite;

a_2, la célérité définie par l'égalité $(a_2 v_0/2gy_0) = 1$.

Suivant les valeurs de a_1, a_2, a_3, divers cas sont possibles.

Cas A : $a_3 < a_1$. — Toutes les fermetures réalisées sont brusques et engendrent une surpression maximale

$$\xi_M = \frac{av_0}{g}.$$

A la limite pour $a = a_1$ on a

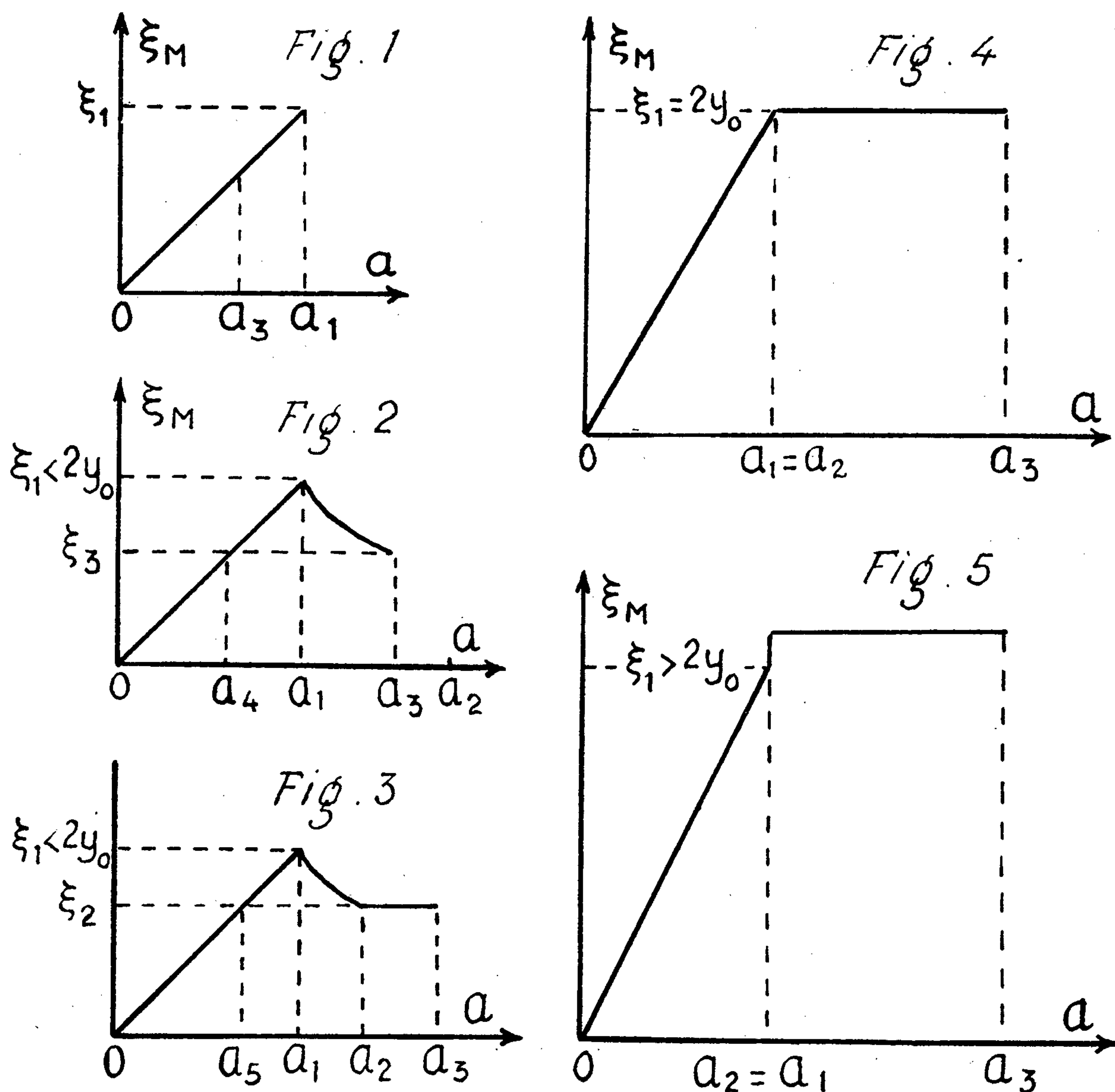
$$\xi_M = \xi_1 = \frac{a_1 v_0}{g} = \frac{2Lv_0}{gT'}.$$

Le dispositif est intéressant : la surpression est réduite proportionnellement à a (*fig.* 1).

Cas B : $a_1 < a_3$. — La fermeture est lente, en l'absence de dispositif réducteur, et trois cas sont à distinguer selon les valeurs respectives de a_1 et a_2.

Cas $[B - a]$: $a_1 < a_2$ (avec $a_1 < a_3$), $(a_1 v_0/2 g y_0) < 1$. — Deux hypothèses sont à envisager :

Hypothèse $[B - a - 1]$: $a_1 < a_3 < a_2$. — On a constamment $(a v_0/2 g y_0) < 1$ et ξ_M est donnée par la formule (1').



ξ_M décroît hyperboliquement (*fig.* 2) de la valeur ξ_1 pour $a = a_1$ à la valeur

$$\xi_3 = \xi_1 \frac{1}{1 - \frac{\xi_1}{2 y_0} + \frac{a_3 v_0}{2 g y_0}}.$$

Appelons a_4 la valeur de a comprise entre o et a_1 pour laquelle ξ_M est égal à ξ_3 :

$$\frac{a_4 v_0}{g} = \xi_3 \qquad \text{ou} \qquad a_4 = \frac{g \xi_1}{v_0} \frac{1}{1 - \frac{\xi_1}{2 y_0} + \frac{a_3 v_0}{2 g y_0}}.$$

Il faut attendre (*fig.* 2) des valeurs de a inférieures à a_4 pour que la réduction de célérité rende inférieure à ξ_3 la surpression ξ_M dont la plus forte valeur ξ_1 correspond à $a = a_1$.

Hypothèse [$B - a - 2$] : $a_1 < a_2 < a_3$. — Pour $a_1 < a < a_2$ l'expression (1′) donne ξ_M qui décroît de ξ_1, pour $a = a_1$ à la valeur ξ_2 donnée pour $a = a_2$ par

$$\xi_2 = \xi_1 \frac{1}{2 - \dfrac{\xi_1}{y_0}}.$$

Pour $a_2 < a < a_3$, on a $(av_0/2\,gy_0) > 1$ et ξ_M, donné par la formule (3′) conserve la valeur constante ξ_2.

Appelons a_5 (*fig.* 3) la valeur de a comprise entre 0 et a_1, pour laquelle on a $\xi_M = \xi_3 = \xi_2$:

$$\frac{a_5 v_0}{g} = \xi_3 = \xi_2 \qquad \text{ou} \qquad a_5 = \frac{g\xi_2}{v_0} = \frac{g\xi_1}{v_0}\,\frac{1}{2 - \dfrac{\xi_1}{2\,y_0}}.$$

Le dispositif réducteur n'intervient efficacement que pour $a < a_5$, alors qu'il est nuisible pour $a_5 < a < a_2$.

Cas [$B - b$] : $a_1 = a_2 (< a_3)$, $(a_1 v_0/2\,gy_0) = 1$. — Cette condition peut se mettre sous la forme $\xi_1 = 2\,y_0$.

Pour $a_1 = a_2 < a < a_3$, ξ_M conserve la valeur constante

$$\xi_M = \frac{2\,\mathrm{L}v_0}{g\mathrm{T}'}\,\frac{1}{2-1} = \xi_1.$$

Le coup de bélier maximal est réduit pour $a < a_1$ et reste constant pour $a_1 < a < a_3$ (*fig.* 4).

Cas [$B - c$] : $a_2 < a_1 (< a_3)$, $(a_1 v_0/2\,gy_0) > 1$. — Dans ce cas :

$$\frac{2\,\mathrm{L}v_0}{g\mathrm{T}'} > 2\,y_0 \qquad \text{ou} \qquad \xi_1 > 2\,y_0$$

Pour $a_1 < a < a_3$, on a

$$\frac{av_0}{2\,gy_0} > 1$$

et ξ_M conserve une valeur constante donnée par (3′)

$$\xi_M = \xi_1 \frac{1}{2 - \dfrac{\xi_1}{y_0}} > \xi_1.$$

Cette inégalité correspond à une anomalie qu'explique le défaut d'approximation des formules de de Sparre dans le cas où $\xi > 2\,y_0$.

Ici encore ξ_M est inférieur à ξ_3 pour $a < a_1$ et égal à ξ_3 pour $a_1 < a_2 < a_3$ (*fig.* 5).

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) RÉMÉNIERAS, *Dispositif simple pour réduire la célérité des ondes élastiques dans les conduites en charge* (*Houille Blanche*, n° spécial A., 1952).

ASTRONOMIE. — *L'éruption solaire du 29 mars 1960 et la rotation de la Terre.* Note de M. **André Danjon.**

Les premières informations recueillies sur l'éruption solaire du 29 mars 1960 (survenue alors que les Membres du Comité de la Coopération Internationale Géophysique, spécialistes des phénomènes terrestres liés aux manifestations solaires, étaient réunis à Paris), donnaient à penser que ses caractéristiques étaient voisines de celles des éruptions de juillet 1959. On pouvait se demander si elle avait eu les mêmes effets sur la rotation de la Terre.

Les observations faites avec l'astrolabe impersonnel de l'Observatoire de Paris permettent de répondre affirmativement. Une fois encore, la durée du jour a brusquement augmenté à une date voisine de celle de l'éruption, cette variation étant de l'ordre d'une demi-milliseconde. Il est trop tôt pour se prononcer sur la nature du nouveau régime, le quatrième depuis le début des observations (1956,5). Le régime 3 n'aura duré que 8 mois et demi, alors que le régime 2 avait persisté 3 ans et 5 mois.

RELATIVITÉ. — *Paradoxe du voyageur de Langevin et relativité restreinte.* Note (*) de M. **Georges Darrieus**.

Le paradoxe de l'horloge, conséquence inéluctable de la théorie de la Relativité, n'est qu'une manifestation de la pluralité des temps propres, qui paraît jouer un rôle essentiel en Microphysique. Son explication ne met pas en jeu la relativité généralisée, mais la simple théorie restreinte, comme contribue à le faire reconnaître une représentation graphique, et l'introduction d'un troisième observateur dispensant de devoir prendre en considération des changements de vitesse.

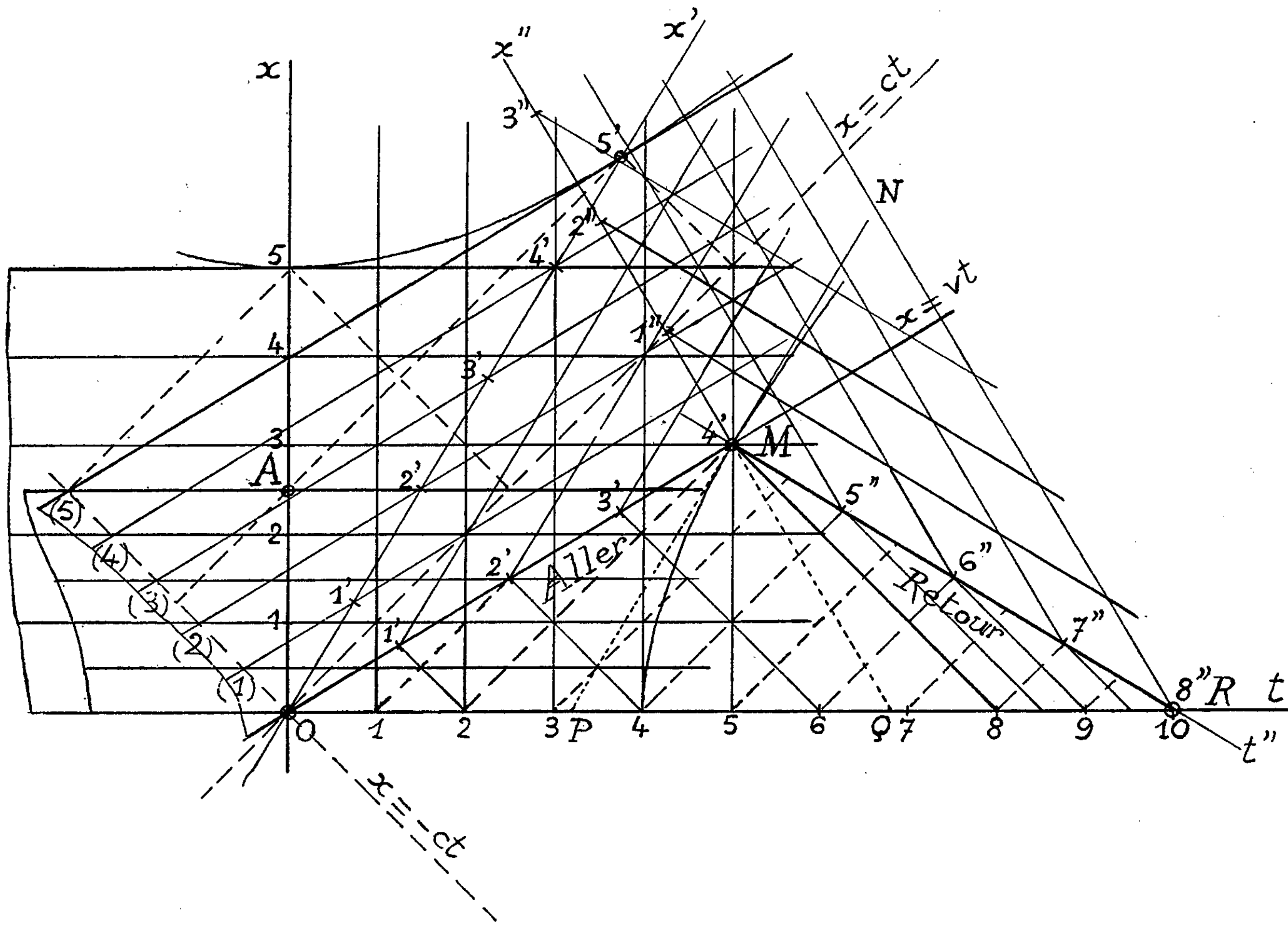
La réponse généralement donnée aux réfractaires à la théorie de la Relativité, qui croient voir dans le paradoxe de Langevin une infraction aux principes mêmes de cette théorie, consiste à souligner qu'il n'y a pas réciprocité entre le cas de l'observateur terrestre et celui du voyageur, lequel éprouve seul, entre les phases d'aller et de retour, une accélération dont la prise en considération correcte semble à première vue relever de la théorie de la relativité généralisée. Toutefois le fait que la durée des périodes d'accélération, tant au démarrage que pendant le demi-tour, puisse être supposée très petite par rapport à la durée totale du voyage et en tout cas indépendante de celle-ci, laisse présumer que l'écart final entre les temps propres comptés de part et d'autre, proportionnel à cette durée, n'est pas en relation avec les seules conditions de ce demi-tour.

En définitive l'intervention, en ce problème, de la relativité généralisée, outre qu'elle soulève de délicates questions d'interprétation, ne peut être espérée tenue pour probante par ceux qui doutent indûment du caractère essentiel de cette conséquence, soulignée par Langevin, de la théorie d'Einstein. Et les tentatives d'explication telles que celles de R. C. Tolman [1] ne constituent qu'un exercice de vérification, au fond inutile, du postulat de covariance des équations de la théorie généralisée; tandis que, comme nous allons le montrer, une explication claire et suffisante du paradoxe ne met en jeu que la théorie restreinte.

Notons tout d'abord que, comme le remarque justement C. G. Darwin [2], il est préférable de raisonner en s'en tenant aux observations brutes ou au journal de bord de chacun des observateurs, sans prétendre décrire prématurément les phénomènes dans le langage de la théorie, en rapportant l'état observé de l'horloge mobile (sa marche paraît alors ralentie dans le rapport $\sqrt{1-\beta^2}$) à celui d'une horloge fixe coïncidente à l'instant considéré; car ce dernier état n'est pas constaté immédiatement mais résulte d'une inférence ayant égard au temps de propagation de la lumière, et comportant l'établissement préalable d'un système de référence, c'est-à-dire d'un ensemble de règles et d'horloges. Or une telle organisation, plausible pour l'observateur fixe, n'est guère concevable pour le voyageur ou *a fortiori*

une particule isolée telle qu'un méson, qu'il est plus naturel de rapporter au cadre établi et familier du système fixe, plutôt qu'à un repère mobile fictif sans réalisation concrète.

De ce point de vue le ralentissement apparent observé sans aucune interprétation d'un côté comme de l'autre, pour l'horloge qui s'éloigne relativement avec la vitesse $v = \beta c$, est représenté par le même facteur $\sqrt{(1-\beta)/(1+\beta)}$ qui exprime l'effet Döppler en Relativité [3], et non



par le facteur de Lorentz $\sqrt{1-\beta^2}$ qui ne se manifeste que lorsque le voyage est accompli.

Après le demi-tour la vitesse relative change de signe, et le ralentissement apparent fait place à une accélération dans le rapport $\sqrt{(1+\beta)/(1-\beta)}$, inverse du précédent.

Jusqu'à présent les phénomènes observés respectivement par exemple dans un télescope, par l'observateur fixe et par le voyageur, sont tout à fait symétriques, mais la différence essentielle entre les deux apparaît dans les durées respectives de manifestation de ces phases successives de ralentissement et d'accélération; car, tandis que pour le voyageur, et dans son temps propre, ces deux périodes, séparées par l'observation du demi-tour, apparaissent comme égales, elles diffèrent pour l'observateur fixe du double du délai de propagation de la lumière à partir de l'extrémité du parcours; de sorte que la deuxième phase, où les événements observés paraissent se dérouler à une allure précipitée (la même pour les obser-

vateurs fixe et mobile) se trouve écourtée pour le premier, et contient moins que pour le voyageur, de ces événements par lesquels se manifeste pour le partenaire le vieillissement réciproque qui conduit à la différence d'âge ou de temps propre total écoulé, constatée à l'arrivée.

La situation est rendue plus claire par la représentation graphique des phénomènes dans le diagramme $t-x$ de la figure ci-contre où les coordonnées correspondent au temps et à l'espace de l'observateur fixe, O t' représente la ligne d'univers du voyageur à l'aller pour une vitesse v égale aux 3/5e de la vitesse de la lumière, O x' est la ligne $t' = 0$ du système de référence du voyageur; les graduations en temps propre et en espace propre des deux systèmes de coordonnées, correspondent naturellement au même intervalle fondamental que conserve la transformation de Lorentz et que mesure, de l'origine à un point quelconque, la cote des hyperboles de centre O ayant pour asymptotes communes les deux droites (à 45° dans l'hypothèse $c = 1$) $x = \pm ct$ (ou $x' = \pm ct'$ en raison de l'invariance de c) qui représentent la propagation de la lumière.

Tandis que le faisceau des lignes d'univers parallèles à O t et passant par les points 0 à 5 de l'axe O x représente une règle fixe de longueur 5 avec ses six points de division, une règle de même longueur mobile à la vitesse v est représentée par le faisceau des parallèles à O t' qui passent par les six points 0′ à 5′ de l'axe O t'.

Le facteur $\sqrt{1-\beta^2} = 0{,}8$ de contraction de Lorentz est donné par le rapport $\overline{\mathrm{O}\,4}$ sur $\overline{\mathrm{O}\,5}$ des intersections des deux règles, mobile et fixe (ou plus précisément des surfaces d'univers qui leur correspondent dans l'espace-temps) par l'hyperplan $t = 0$ dont l'axe O x est la trace sur le plan de la figure (la coupe par $t' = 0$ ou suivant O x' donne naturellement le rapport inverse 5/4 qui traduit le point de vue de l'observateur mobile).

Mais il est impropre de dire, comme on le fait d'habitude, que la règle mobile « apparaisse » comme raccourcie dans ce rapport $\sqrt{1-\beta^2}$ qui résulte d'un raisonnement *a posteriori*, tandis que l'observation brute, par exemple une photo instantanée au temps $t = 0$, enregistrant les photons successivement émis en (5), (4), ... et superposés à l'arrivée en O, confond l'apparence O (5) de la règle mobile avec celle d'une règle fixe fictive O t, (5) A, et donne pour le véritable facteur de raccourcissement apparent $\mathrm{OA}/\mathrm{O}\,5 = \sqrt{1-\beta^2}\,(1+\beta)^{-1} = 1/2$, à savoir précisément le facteur de Döppler $\sqrt{(1-\beta)/(1+\beta)} = 1/2$. Ce facteur de réduction de la fréquence, est en même temps l'inverse du rapport (2) d'allongement apparent des temps tel que : intervalle O 8 (sur O t) divisé par intervalle O 4′ (sur O t') ou O 4 (sur O t), comme l'exige l'invariance du volume d'univers dans la transformation de Lorentz.

Si le demi-tour se produit en M, au temps propre 4 du voyageur, soit au temps 5 déduit *a posteriori* de la théorie pour l'observateur fixe, lequel ne le perçoit qu'au temps 10 à l'arrivée de l'onde 4′-10, la ligne d'univers

du voyageur se poursuit suivant la ligne de retour MR avec la vitesse $-v$. Ce changement de vitesse exige la substitution brusque au système propre de référence initial t' x' d'un nouveau t'' x'', ce qui, même en assurant pour le voyageur ($x' = 0$, puis $x'' = 0$) la continuité du comptage du temps propre suivant sa nouvelle ligne d'univers 4′ 5″ 6″ 7″ 8″ ou 10, comporte un remaniement fondamental de tout son repérage de l'espace-temps, qui distingue essentiellement son cas de celui de l'observateur fixe.

Ainsi, tandis que les événements plus éloignés que le terminus, et compris dans l'angle $\widehat{x'MN}$ apparaissent deux fois comme contemporains de l'observateur, une fois dans le temps $t' < 4$ avant le demi-tour en M, et une autre fois dans le temps $t'' > 4$ après le demi-tour, les événements situés dans l'angle $\widehat{PMQ}$ opposé par le sommet, notamment ceux qui correspondent au segment PQ ($3{,}2 < t < 6{,}8$) dans l'existence de l'observateur fixe, n'apparaissent jamais (compte tenu du temps de propagation) dans le présent du voyageur, mais sautent pour lui sans transition, d'un futur non encore atteint ($t' > 4$), à un passé déjà révolu ($t'' < 4$), de sorte qu'ils font défaut dans sa chronologie.

C'est dans cette opération purement formelle requise par la conformité du temps de référence t' ou t'' au temps propre du voyageur, et non dans un fait physique tel que l'accélération, que réside la véritable raison de la discordance constatée à l'arrivée entre les deux décomptes de temps des horloges fixe et mobile. Le diagramme montre que la réception des nouvelles relatives au voyage aller, et affectées par le ralentissement apparent, au lieu d'occuper, comme pour le voyageur la moitié 0-5 de la durée totale 0-10, s'étend sur une durée double 0-8, ne laissant qu'une durée $10 - 8 = 2$ pour recevoir, avec une fréquence ou une densité $2^2 = 4$ fois plus forte, la masse égale d'information relative au voyage de retour.

Le diagramme montre ainsi que le voyage, qui dure 10 années pour l'observateur fixe qui n'a pas cessé d'utiliser le même système de référence, s'achève en 8 années du temps propre du voyageur, qui, pour repérer les événements extérieurs, doit recourir à deux systèmes de référence successifs.

En définitive, le paradoxe de Langevin n'est que la manifestation du fait que le temps propre ou l'intervalle, intégré d'un point à un autre le long d'une ligne d'univers quelconque ne constitue pas, même à partir d'une origine définie, une fonction du second point indépendante de la ligne qui les joint, et ne peut jouer, sauf exceptionnellement (géodésiques), le rôle de coordonnée; tout comme dans l'espace ordinaire la distance curviligne entre deux points dépend du chemin parcouru; et le fait que, pour trois segments OR, OM, MR, de directions contenues dans le cône de lumière, leurs mesures en « intervalle » ou en temps propre satisfont à l'inégalité $|OR| > |OM| + |MR|$, n'est, sauf le changement de sens de l'inégalité requis par le caractère hyperbolique de l'espace-temps, que la transcription

de la proposition de géométrie élémentaire suivant laquelle, dans tout triangle, un côté est plus petit que la somme des deux autres. La similitude ainsi reconnue entre le caractère des trois points événements OMR incite, pour lever une dernière inquiétude des réfractaires à la théorie en éliminant toute intervention d'accélération, à substituer au voyageur d'aller, pour le voyage de retour, un troisième messager, car la possibilité, aux points événements OMR que constituent les rencontres mutuelles de l'observateur fixe OR, du voyageur OM, et du messager MR supposés poursuivre leur route sans interruption en échangeant simplement leurs observations notamment l'état de leur garde-temps, ne crée pas plus de difficulté pour le point M, qu'il n'est admis généralement pour le départ O et le retour R du voyageur.

Notons en terminant que le diagramme contribue à éclairer maints aspects géométriques ou physiques de la théorie de la Relativité qui, faute parfois d'un langage heureusement choisi, peuvent prêter à malentendus : aspect quadridimensionnel des grandeurs et des opérations, analogies et différences entre les rotations et les transformations de Lorentz, absence de signification intrinsèque de la longueur d'onde, et nécessité d'interférences conduisant à des ondes stationnaires dans un référentiel particulier, pour constituer un étalon de longueur ou l'équivalent d'une règle.

L'acceptation du paradoxe de l'horloge, que les relativistes orthodoxes ont toujours tenu pour partie essentielle de la théorie, prend une nouvelle importance par la constatation renouvelée ([4]) que la relation de de Broglie $h\nu = mc^2$ qui fait de toute particule une horloge naturelle et multiplie ainsi les temps propres, conduit tout naturellement, en imposant une heure naturelle en chaque point de l'espace-temps, à suggérer que la quantification n'est que l'expression de la condition, pour deux lignes d'univers qui se rejoignent après s'être séparées, de se trouver en phase ou en concordance de temps (à un nombre entier de périodes près) aussi bien au départ qu'à l'arrivée.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

([1]) *Relativity, Thermodynamics and Cosmology*, Oxford, 1934.

([2]) *Clock Paradox. Nat.*, 180, 1957, p. 976.

([3]) Ce facteur unique, commun aux deux observateurs, est la moyenne géométrique des deux facteurs distincts $(1 + \beta)^{-1}$ et $1 - \beta$ qui, en acoustique, ou dans l'hypothèse du vent d'éther, correspondraient respectivement au cas de l'observateur fixe et de l'observateur mobile par rapport au milieu de propagation.

([4]) L. DE BROGLIE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1426.

CYTOPATHOLOGIE INFRASTRUCTURALE. — *Dépôt de silice dans les mitochondries du tube urinaire. Rôle dans l'épuration rénale.* Note (*) de MM. **Albert Policard, André Collet**, Mme **Henriette Daniel-Moussard** et Mlle **Simone Pregermain** [1].

Dans la néphrose expérimentale par gel de silice intrapéritonéal, SiO_2 oligomère se polymérise dans les mitochondries rénales. Celles-ci dégénérant, elle est entraînée par les cylindres urinaires et excrétée avec eux.

Comme il a été exposé récemment ici même [2], de l'acide silicique oligomère semble capable de pénétrer par diffusion dans l'intérieur des mitochondries de l'épithélium rénal chez l'animal d'expérience (Rat) ayant reçu quelques heures auparavant de la gelée de silice dans le péritoine. Dans l'intérieur de la mitochondrie, sous l'influence de nouvelles conditions d'équilibre dans le milieu, la silice se polymérise et devient visible, par microscopie électronique à haut pouvoir de résolution, sous forme de très fines granulations très denses d'une quarantaine d'angströms environ. Ces granulations s'accolent les unes aux autres, soit directement, soit par l'intermédiaire d'une substance plus claire d'apparence protéique. Elles forment ainsi des masses granuleuses hétérogènes très denses aux électrons et d'une taille variable de 200 à 500 Å environ. Elles sont toujours logées entre les membranes internes largement espacées des mitochondries. La présente Note a pour objet de préciser l'évolution des mitochondries ainsi chargées de silice et leur rôle dans l'épuration du rein.

Les mitochondries renfermant ces dépôts siliceux ne demeurent pas normales. Elles montrent deux types d'évolution pathologique, faciles à caractériser au microscope électronique.

Dans un premier type, le plus fréquent, la mitochondrie subit un gonflement accentué. Ses membranes internes, fortement écartées, s'effacent progressivement. Dans un contenu mitochondrial devenu clair, les masses siliceuses sont de plus en plus apparentes. Elles semblent continuer à s'accroître, ce qu'explique vraisemblablement l'arrivée de nouvelle silice oligomère entraînée par l'eau qui pénètre dans la mitochondrie et provoque son gonflement. Peu à peu le contour de la mitochondrie s'efface. Elle semble se disloquer dans le milieu cytoplasmique ambiant très altéré par l'œdème. Les amas siliceux deviennent alors libres dans le magma protéique résultant de la dégénérescence des cellules épithéliales rénales. Ce magma occupe la lumière des tubes et constitue les « cylindres granuleux » bien connus.

Le gonflement montré par les mitochondries avec amas siliceux ne paraît pas dépendre directement de ceux-ci. En effet, des mitochondries voisines sans amas de silice peuvent présenter des altérations identiques. Le gonflement des mitochondries paraît être plutôt en rapport avec une certaine condition du milieu cytoplasmique ambiant, qu'elles renferment ou non des

amas siliceux. Cette condition est peut-être la silice oligomère diffusible qui se trouve dans le cytoplasma et que l'analyse chimique caractérise (teneur élevée du rein en silice). L'altération des mitochondries n'est certainement pas liée directement aux précipités de silice qu'elles peuvent renfermer.

Dans un second type, au lieu d'être gonflées, les mitochondries sont devenues de plus en plus denses sans changer de dimensions. Dans leur intérieur densifié s'observent des amas siliceux semblables à ceux des mitochondries gonflées, mais difficiles à discerner en raison de l'absence de contraste. L'origine de l'augmentation de la densité des mitochondries, aussi bien que celle de la densification fréquente de territoires cytoplasmiques, est encore imprécisée. Est-elle due à la formation d'un complexe silicoprotéique dense analogue à celui formé autour des particules submicroscopiques de silice phagocytées par des macrophages ? Cette hypothèse acceptable demande confirmation. En tous cas, le fait de la densification de certaines mitochondries et de territoires cytoplasmiques est incontestable.

D'une façon assez générale, les mitochondries claires et gonflées et les densifiées ne sont pas mélangées. Dans certaines zones d'épithélium dégénéré, les mitochondries claires sont dominantes, dans d'autres zones immédiatement voisines, ce sont les mitochondries denses. La raison de cette disposition, fréquente mais non constante, n'est pas précisée.

En tous cas, le sort final de ces deux types de mitochondries est identique. Avec les amas siliceux qu'elles renferment, elles se retrouvent dans les cylindres occupant la lumière des tubes urinaires lésés. Pour la plupart, on le sait, ces cylindres sont entraînés par l'urine glomérulaire et sont ainsi excrétés. Dans le tube urinaire ainsi libéré, peut alors s'opérer le processus bien connu de la régénération d'un épithélium nouveau. Ainsi se trouve éliminée, par un circuit complexe mais efficient, la silice apportée dans le rein. Ce mode d'épuration rénale reposant en quelque sorte sur des dégénérescences cellulaires, n'est pas sans analogie avec l'épuration pulmonaire. Dans ce cas aussi, par le jeu de cellules alvéolaires dégénérées et progressivement éliminées par les voies bronchiques, le poumon arrive à se débarrasser des particules de silice qui ont pu y entrer. Dans les deux cas, toutefois ce processus d'épuration peut ne pas être tout à fait complet. Parce qu'ils sont fixés dans le stroma conjonctif du rein ou du poumon, certains dépôts de silice peuvent échapper à l'élimination par les bronches ou par les tubes urinaires. Ils sont à l'origine de foyers persistants et souvent progressifs de sclérose, dans le poumon comme dans le rein (pneumoconiose ou néphrite scléreuse par silice). Dans leur marche générale, ces deux processus sont comparables.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) Avec la collaboration technique de Christiane Reuet.

(2) A. Policard, A. Collet, H. Daniel-Moussard et S. Prégermain, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 17.

(*Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France, Paris et Verneuil-en-Halatte, Oise.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Condition pour qu'une série de fonctions orthogonales continues représente une distribution.* Note (*) de M. **Maurice Bouix**, présentée par M. Joseph Pérès.

On se propose d'étendre à une série de fonctions orthogonales continues le théorème de Laurent Schwartz relatif aux séries trigonométriques qui exprime une condition nécessaire et suffisante pour qu'une telle série représente une distribution.

On démontre d'abord qu'étant donné l'espace vectoriel de fonctions défini par une suite de fonctions continues indépendantes $v_i(x)$ sur un intervalle (a, b), on peut en extraire une base de fonctions orthonormées satisfaisant aux conditions

$$u_i(a) = u_i(b) \qquad \text{et} \qquad \int_a^b u_i(x)\,dx = 0$$

sauf peut-être pour une fonction. Grâce à ces conditions supplémentaires, les coefficients λ_{ik} des distributions

$$u_i^{(p)}(x) \qquad \text{et} \qquad \int_a^x \int_a^{x_1} \int_a^{x_2} \cdots \int_a^{x_n} u_i(x_n)\,dx_n \ldots dx_2\,dx_1\,dx$$

développées suivant la suite des $u_k(x)$ sont antisymétriques $(\lambda_{ki} = -\lambda_{ik})$; un système de fonctions orthonormées du type $u_k(x)$ existe pour tout espace vectoriel de fonctions de carré intégrable; la fonction exceptionnelle qu'on prendra habituellement pour fonction $u_1(x)$ sera $u_1(x) = 1$. On dira qu'un tel système de fonctions orthonormées est du type T. On démontre alors le théorème :

Si $u_i(x)$ est une suite de fonctions orthonormées continues du type T, *si l'on a les développements*

$$u'_i(x) = \sum_{k=1}^{\infty} a_{ik} u_k(x),$$

si l'on pose

$$\gamma_{jk}^n = \sum_{i_1=1}^{\infty} \sum_{i_2=1}^{\infty} \cdots \sum_{i_{n-1}=1}^{\infty} a_{ji_1} a_{i_1 i_2} \ldots a_{i_{n-1}k}$$

et si l'on peut trouver un entier positif p tel que la suite des δ_k satisfasse à la majoration

$$\delta_k^2 \leq M^2 \sum_{j=1}^{\infty} (\gamma_{jk}^p)^2$$

M *étant un nombre fixe, le développement*

$$\sum_{k=1}^{\infty} \delta_k u_k(x)$$

représente une distribution d'ordre inférieur ou égal à $p+1$, *et réciproquement.*

Pour les séries trigonométriques, les développements $u'_i(x)$ ne comportent qu'un seul terme et l'on retrouve le théorème de Laurent Schwartz. Pour les séries de fonctions de Bessel formées à partir des intégrales de Lommel, ces développements ne contiennent que deux termes. Pour les séries de polynomes de Legendre, le développement de $u'_i(x)$ comprend i termes.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une généralisation pour les fonctions matricielles de la classe de Hardy* H_2 *d'un théorème de Nevanlinna.* Note (*) de M. **Pesi Masani**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Nous complétons la démonstration d'une généralisation, annoncée dans ([1]), pour les fonctions matricielles de H_2 de rangs maximaux, d'un théorème de factorisation de Nevanlinna ([2]) pour les fonctions complexes.

1. Dans une Note précédente ([1]) nous avons démontré la généralisation suivante d'un théorème de Potapov ([3]) :

1.1. Théorème. — *Chacune des fonctions* $\mathbf{\Psi}_+$ *(à valeurs) matricielles* $q \times q$, *et appartenant à la classe de Hardy* $\mathbf{H}_2$ *dans le disque* $D_+ = [|z| < 1]$, *de rang maximal* q *[c'est-à-dire que pour laquelle* $\det \mathbf{\Psi}_+(z) \not\equiv 0$ *dans* D_+*] admet une factorisation*

$$\mathbf{\Psi}_+(z) = \mathbf{\Phi}_+(z)\,\mathbf{B}_+(z)\,\mathbf{P}_+(z), \qquad |z| < 1,$$

$$\mathbf{B}_+(z) = \prod_{k=1}^{\infty} \mathbf{V}_k \begin{bmatrix} \dfrac{z_k - z}{1 - \bar{z}_k z}\,\dfrac{|z_k|}{z_k}\,\mathbf{I}_p & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I} \end{bmatrix} \mathbf{V}_k^{-1}, \qquad \mathbf{P}_+(z) = \widehat{\int_0^1} \mathbf{exp}\left\{ \frac{z + e^{i\varphi(t)}}{z - e^{i\varphi(t)}}\, d\mathbf{E}(t) \right\}.$$

où (i) $\mathbf{\Phi}_+ \in \mathbf{H}_2$ *est l'associée optimale de* $\mathbf{\Psi}_+$, (ii) *dans* $\mathbf{B}_+(z)$, *le produit généralisé de Blaschke,* z_k *sont les zéros de* $\det \mathbf{\Psi}_+$, $p_k \leq q$, $\mathbf{V}_k$ *sont les matrices unitaires,* (iii) *dans* $\mathbf{P}_+(z)$, *l'intégrale multiplicative de Volterra-Schlesinger généralisée,* $\mathbf{E}$ *est une fonction matricielle hermitienne et non décroissante telle que* trace $\mathbf{E}(t) = t$, $0 \leq t \leq 1$, *et* Φ *est une fonction réelle non décroissante de* $[0, 1]$ *dans* $[0, 2\pi]$, *qui peut posséder des parties singulières et des sauts.*

Pour démontrer que ce théorème constitue une généralisation du théorème de Nevanlinna, dans ([1]) nous faisions une conjecture. Ceci était énoncé incorrectement dans ([1]), et doit être rétabli comme suit :

1.2. Conjecture. — *La distribution matricielle* $\tilde{\mathbf{E}}$, *engendrée dans* $[0, 2\pi]$ *par la fonction* $\mathbf{E}$ *donnée dans* 1.1, *est singulière et composée de sauts; c'est-à-dire que* $\tilde{\mathbf{E}}'(\theta) = \mathbf{0}$, *p.p.*, $0 \leq \theta \leq 2\pi$. *En outre,* $\mathbf{P}_+(z)$ *peut être exprimé comme dans* (2.1) *ci-dessous.*

2. D'abord nous devons définir explicitement la fonction $\tilde{\mathbf{E}}$, qui paraît dans 1.2. La distribution matricielle $\mathbf{E}$ donnée dans 1.1 engendrait une mesure matricielle, hermitienne, définie, non négative $\mathbf{M}$ sur les ensembles boréliens S de $[0, 1]$. Pour cela, nous définissons $\mathbf{M}(S) = \mathbf{E}(t') - \mathbf{E}(t)$, si $S = [t < x \leq t']$, et étendons le domaine de $\mathbf{M}$ de façon habituelle. Puisque φ est une fonction non décroissante de $[0, 1]$ dans $[0, 2\pi]$, l'ensemble

$$\varphi^{-1}(0, \theta] = \{t \mid 0 < t \leq 1 \text{ et } 0 < \varphi(t) \leq \theta\}, \qquad 0 \leq \theta \leq 2\pi$$

est un sous-intervalle, peut-être dégénéré, de $[0, 1]$. Ceci nous permet de définir

$$\tilde{\mathbf{E}}(\theta) = \mathbf{M}(\varphi^{-1}(0, \theta]), \quad 0 < 0 \leq 2\pi; \qquad \tilde{\mathbf{E}}(0) = 0.$$

Évidemment $\tilde{\mathbf{E}}$ est une distribution matricielle, non décroissante et continue de droit dans $[0, 2\pi]$.

Au théorème classique de transformation des intégrales additives il en correspond un autre pour l'intégrale multiplicative. En l'utilisant, nous obtenons (*cf.* 1.1)

$$(2.1)\qquad \mathbf{P}_+(z)=\widehat{\int_0^1}\exp\left\{\frac{z+e^{i\varphi(t)}}{z-e^{i\varphi(t)}}d\mathbf{E}(t)\right\}=\widehat{\int_0^{2\pi}}\exp\left\{\frac{z+e^{i\theta}}{z-e^{i\theta}}d\tilde{\mathbf{E}}(\theta)\right\}.$$

3. Ceci posé, nous affirmons le

3.1. Lemme. — *Soit* Ψ_+, Φ_+, $\mathbf{B}_+$, $\mathbf{P}_+$ *comme dans* 1.1, *de sorte que*

$$(1)\qquad \det\Psi_+=\det\Phi_+.\det\mathbf{B}_+.\det\mathbf{P}_+,\quad \textit{dans } D_+.$$

Alors les trois facteurs du membre à droite sont l'associée optimale, le produit de Blaschke et le facteur singulier de factorisation de Nevanlinna de la fonction complexe $\det\Psi_+\in H_{2/q}$.

Démonstration. — Φ_+ est l'associée optimale de Ψ_+. Alors ([4]) sur le cercle $C=[|z|=1]$, $\Psi\Psi^*=\Phi\Phi^*$ et $|\det\Psi|=|\det\Phi|$, p. p., où Ψ, Φ sont les limites radiales de Ψ_+, Φ_+. Donc, d'après ([5]), 7.10,

$$\det\Phi_+(0)=\exp\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\log|\det\Psi(e^{i\theta})|\,d\theta.$$

Il s'ensuit des théorèmes classiques d'unicité que $\det\Phi_+$ est l'associée optimale de $\det\Psi_+$. Ensuite, selon l'expression pour $\mathbf{B}_+(z)$ donnée dans 1.1,

$$\det\mathbf{B}_+(z)=\prod_{k=1}^{\infty}\left\{\frac{z_k-z}{1-\bar{z}_k z}\,\frac{|z_k|}{z_k}\right\}^{p_k}.$$

Puisque les fonctions $\det\Phi_+(z)$, $\det\mathbf{P}_+(z)$ n'ont pas de zéros dans D_+, il s'ensuit de (1) que le facteur $\det\mathbf{B}_+(z)$ est le produit de Blaschke de $\det\Psi_+(z)$. Enfin, il résulte de l'unicité de factorisation de Nevanlinna que le facteur $\det\mathbf{P}_+(z)$, qui reste dans (1), est le facteur singulier de $\det\Psi_+$.

C. Q. F. D.

4. D'après le théorème de Nevanlinna, le facteur singulier $\det\mathbf{P}_+$ de $\det\Psi_+$ est donné par une intégrale

$$\det\mathbf{P}_+(z)=\exp\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{z+e^{i\theta}}{z-e^{i\theta}}d\mu(\theta),\qquad |z|<1,$$

où μ est une fonction réelle, non décroissante et telle que $\mu'(\theta)=0$, p. p. Mais d'après (2.1) et l'identité bien connue $\det(\exp\mathbf{A})=\exp(\operatorname{trace}\mathbf{A})$, on trouve que

$$\det\mathbf{P}_+(z)=\exp\int_0^{2\pi}\frac{z+e^{i\theta}}{z-e^{i\theta}}d(\operatorname{trace}\tilde{\mathbf{E}}(\theta)),\qquad |z|<1.$$

Il s'ensuit que $d\mu(\theta)/2\pi = d(\text{trace}\,\tilde{\mathbf{E}}(\theta))$, et donc

$$\text{trace}\,\mathbf{E}'(\theta) = \frac{d}{d\theta}\{\text{trace}\,\tilde{\mathbf{E}}(\theta)\} = \frac{1}{2\pi}\mu'(\theta) = 0, \quad \text{p. p.}$$

Puisque la fonction matricielle $\tilde{\mathbf{E}}$ est non décroissante, ceci entraîne que $\tilde{\mathbf{E}}'(\theta) = 0$, p. p. La conjecture 1.2 est donc établie.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) P. Masani, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 906.

(2) R. Nevanlinna, *Eindeutige Analytische Funktionen* (Zweite Auflage), Berlin, 1953.

(3) V. P. Potapov, *Trudy Moskov Math. Obse.*, 4, 1955, p. 125-236.

(4) P. Masani, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 873. Dans (4), 3.1, lemme, après « $|s_1|^2 + |s_2|^2 = 1$ p. p. » ajoutez « et $s_1/s_2 \neq f_1/f_2$, où $f_1, f_2 \in L_\infty^{+0}$ ». Sans une telle addition le lemme est incorrect.

(5) N. Wiener et P. Masani, *Acta Math.*, 98, 1957, p. 111-150.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les sections de certains espaces fibrés en espaces projectifs complexes.* Note (*) de Mlle **Françoise Le Roy**, présentée par M. René Garnier.

Pour un fibré en $P(n-1, C)$ de base une variété compacte orientable de dimension réelle $2n$, on peut construire une section à singularités isolées si l'obstruction première est nulle. La somme des indices de ces singularités est calculée. Cas analytique complexe.

1. *Introduction.* — Les résultats contenus dans cette Note généralisent des résultats concernant les champs méromorphes d'éléments de contact sur l'espace projectif complexe $P(n, C)$. Rappelons ces résultats qui peuvent être démontrés par des méthodes de la théorie des fonctions analytiques et des fonctions rationnelles.

Faisons choix dans $P(n, C)$ privé d'un hyperplan à l'infini d'un système de n coordonnées affines $x_1, \ldots, x_i, \ldots, x_n$. On démontre qu'un champ méromorphe d'éléments de contact peut être défini par un champ de vecteurs dont les composantes, $X_1, \ldots, X_n$, sont des polynomes en $x_1, \ldots, x_n$ premiers entre eux dans leur ensemble, déterminés à une constante multiplicative complexe non nulle près. On démontre encore que les singularités d'un tel champ sont, en général, isolées. Une formule simple donne la somme de leurs indices. Si l'on choisit un hyperplan à l'infini ne contenant aucune de ces singularités, la borne supérieure des degrés des polynomes X_i est un entier appelé degré du champ — que nous notons m — et la somme des indices est

$$1+p+p^2+\ldots+p^n \qquad \text{où} \quad p=m-1.$$

2. *Les obstructions à la construction d'une section d'un fibré en espaces projectifs complexes.* — Rappelons les valeurs des premiers groupes d'homotopie de $P(n-1, C)$:

$$\pi_0=0, \qquad \pi_1=0, \qquad \pi_2\approx Z, \qquad \pi_i=0 \quad \text{pour} \quad 3\leqq i\leqq 2n-2, \qquad \pi_{2n-1}\approx Z.$$

Soit E un fibré en C^n de groupe structural $GL(n, C)$ de base V, une variété différentiable de dimension réelle $2n$, compacte et orientable. Nous supposons V munie d'une décomposition simpliciale. Nous désignons par V_i la réunion des simplexes de dimension inférieure ou égale à i.

Soit P (E) le fibré en espaces projectifs associé à E.

On se propose de construire une section de P (E).

La première obstruction non triviale qu'on rencontre est un élément de $H^3(V, Z)$. Si elle est nulle, on peut construire une section de P (E) sur V_3. La première obstruction qu'on rencontre ensuite est dans le prolongement de la section de V_{2n-1} à V : c'est un élément de $H^{2n}(V, Z) \approx Z$.

On peut l'interpréter comme la somme N (Γ) des indices des singularités d'un champ Γ sur V à singularités isolées qu'on peut construire pour prolonger sur V le champ sans singularités construit sur V_{2n-1}.

Or, toutes les différences d'ordre inférieur à $2n-1$ sont nulles, sauf la seconde à valeur dans $H^2(V, Z)$. L'obstruction rencontrée au passage de V_{2n-1} à V ne dépend donc que de la classe de la rectriction à V_2 du champ qu'on se propose de prolonger. La restriction du champ à V_3 est sans singularités. Elle définit dans la restriction de E à V_3 un sous-fibré en droites dont la classe de Chern est une classe de cohomologie de $H^2(V_3, Z) \approx H^2(V, Z)$. La dernière obstruction rencontrée ne dépend que de cette classe que nous noterons γ. Nous appellerons γ la classe de Chern du champ avec singularités Γ. Désignons par c_i la $i^{\text{ième}}$ classe de Chern du fibré E (c'est une classe de cohomologie de dimension $2i$).

Théorème. — *La somme des indices des singularités du champ avec singularités isolées Γ n'est autre que la valeur sur le cycle fondamental de V du polynome cohomologique ci-dessous :*

$$(-\gamma)^n + c_1(-\gamma)^{n-1} + \ldots + c_i(\gamma)^{n-i} + \ldots + c_n.$$

3. *Le cas analytique complexe.* — Soit E un fibré analytique complexe de fibre C^n, de groupe structural GL (n, C), de base une variété analytique complexe compacte V.

Proposition 1. — *S'il existe une section méromorphe du fibré* P (E) *en espaces projectifs associé à* E — *section pouvant présenter des singularités non isolées — la première obstruction à l'existence d'une section continue est nulle.*

Réciproquement, si l'obstruction première n'est pas nulle, P (E) n'admet pas de section méromorphe.

Proposition 2. — *Une condition nécessaire pour que* $\gamma \in H^2(V, Z)$ *soit classe de Chern d'un champ méromorphe à singularités isolées est que la somme des indices des singularités calculée comme au paragraphe* 2 *soit un entier positif ou nul.*

Cette proposition résulte immédiatement de la proposition 7 de ([1]).

Supposons maintenant que V soit une sous-variété algébrique sans singularité d'un espace projectif de dimension convenable. On a la

Proposition 3. — *Soit h la classe de cohomologie définie par une section hyperplane de* V; *deux conditions nécessaires pour que* $\gamma \in H^2(V, Z)$ *soit classe de Chern d'un champ d'éléments de contact sur* V *sont fournies par les inégalités de Van de Ven* ([2]) :

$$\gamma - 2h \leqq 0, \qquad h^2 - \gamma h \geqq 0,$$

où classe de cohomologie positive signifie classe de cohomologie duale d'une classe d'homologie contenant un cycle algébrique effectif.

4. *Méthode de démonstration du théorème du paragraphe* 2. — Par une modification convenable de la base V en $\tilde{V}$, on se ramène à un champ linéaire sans singularités qui, dans une extension $\tilde{E}$ de E à $\tilde{V}$ définit un sous-fibré en droites $\tilde{E}'$. Le polynome de Chern de $\tilde{E}'$ divise celui de $\tilde{E}$.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) *Doklady Acad. Sc. U. R. S. S.*, 131, n° 5, 1960, p. 993.

(2) *Colloque de Géométrie différentielle globale*, Bruxelles, C. B. R. M., 1958, p. 151.

PROGRAMMES NON LINÉAIRES. — *Sur l'équivalence du problème du transport généralisé et du problème des réseaux.* Note (*) de M. **Claude Berge**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Soit G un graphe orienté fini, dont les arcs sont numérotés 0, 1, 2, ..., m, et les sommets sont dénotés $A_1, A_2, \ldots, A_n$, si $S=((s_j^i))$ désigne la matrice d'incidence arcs-sommets, à n lignes et $m+1$ colonnes, un *flot* (cycle topologique) est un vecteur $x=(x_0, x_1, \ldots, x_m)$ tel que $Sx=0$, tandis qu'une *tension* (co-cycle topologique) est un vecteur $z=(z_0, z_1, \ldots, z_m)$ de la forme $z=S^*(t_1, t_2, \ldots, t_n)$.

Considérons pour $i=1, 2, \ldots, m$ des nombres réels b_i et c_i ($b_i \leqq c_i$) et des fonctions $f_i(x_i)$ définies et différentiables dans l'intervalle $[b_i, c_i]$. Nous appellerons *problème du transport généralisé* le :

Problème 1. — *Trouver un flot* $x=(x_0, x_1, \ldots, x_m)$ *tel que :*

1° $b_i \leqq x_i \leqq c_i$ *pour* $i=1, 2, \ldots, m$;

2° *La valeur* x_0 *du flot sur l'arc* 0 *soit maximale;*

3° $\sum_{i\neq 0} f_i(x_i)$ *soit minimal.*

D'autre part, définissons dans le plan une courbe $\mathcal{C}_i$ formée par les points (b_i, t) avec $t\in[-\infty, f'_i(b_i)]$; par les points (x, t) avec $b_i \leqq x \leqq c_i$, $t=f'_i(x)$; par les points (c_i, t) avec $t\in[f'_i(c_i), +\infty]$. Considérons le *problème fondamental des réseaux :*

Problème 2. — *Trouver un flot* $x=(x_0, x_1, \ldots, x_m)$ *tel que :*

1° $b_i \leqq x_i \leqq c_i$ *pour* $i=1, 2, \ldots, m$;

2° *la valeur* x_0 *du flot sur l'arc* 0 *soit maximale;*

3° *il existe une tension* z *telle que* $(x_i, z_i)\in \mathcal{C}_i$ *pour* $i=1, 2, \ldots, m$.

L'équivalence des problèmes 1 et 2 est bien connue des électriciens dans le cas $b_i=-\infty$, $c_i=+\infty$, $f_i(x)=(1/2)\,k_i\,x^2$; récemment, cette équivalence a été prouvée par T. Sunaga et M. Iri [1] dans le cas $b_i=0$; $c_i \geqq 0$, $f_i(x)=k_i x$. Nous allons montrer qu'il s'agit là d'une propriété très générale qui peut s'énoncer :

Théorème. — *Toute solution du problème 1 est solution du problème 2; inversement, si les fonctions* f_i *sont convexes, toute solution du problème 2 est solution du problème 1.*

Lemme 1. — *On peut toujours supposer* $b_i=0$, *pour* $i=1, \ldots, m$.

En effet, supposons que les intervalles $[b_i, c_i]$ soient compatibles (autrement l'énoncé du théorème n'a plus de sens), et soit $x_0=d$ la valeur maximale du flot dans l'arc 0. Construisons un graphe $\overline{G}$ à partir de G de la façon suivante : ajoutons deux sommets D et E et l'arc DE (ultérieurement désigné par 0)

si $i = AA' \neq 0$ et $b_i \geqq 0$, on ajoute un arc $i+m = AD$ de capacité $\bar{c}_{i+m} = b_i$ et un arc $i+2m = EA'$ de capacité $\bar{c}_{i+2m} = b_i$; si $b_i < 0$, on ajoutera un arc $i+m = EA$ de capacité $-b_i$ et un arc $i+2m = A'D$ de capacité $-b_i$. Enfin, on remplacera l'arc i par un arc $i = AA'$ de capacité $\bar{c}_i = c_i - b_i$. On supprimera l'arc $O = BB'$, qu'on remplacera par un arc B de capacité d et un arc EB′ de capacité d (si $d \geqq 0$), ou par un arc B′D de capacité $-d$ et un arc EB de capacité $-d$ (si $d < 0$). On pose

$$\bar{f}_i(t)\begin{cases} = f_i(t+b_i) & (0 \leqq t \leqq \bar{c}_i) \quad \text{si} \quad i \leqq m, \\ = 0 & (0 \leqq t \leqq \bar{c}_i) \quad \text{si} \quad i > m. \end{cases}$$

Si les intervalles sont compatibles, le flot à valeur maximale dans DE sature nécessairement tous les arcs arrivant à D ou partant de E; donc toute solution du problème 1 pour $\overline{G}$ correspond à une solution du problème 1 pour G, et *vice versa*. Il en est de même si l'on considère le problème 2. C. Q. F. D.

LEMME 2. — *Considérons des fonctions linéaires $g_1, \ldots, g_m$ et une fonction différentiable φ; soit* (A) *le problème consistant à trouver un $x = (x_1, \ldots, x_m) \geqq 0$ tel que $g(x) = (g_1(x) \ldots g_n(x)) \geqq 0$ et $\varphi(x)$ soit maximale; soit* (B) *le problème consistant à trouver un $x \geqq 0$ et un $y = (y_1 \ldots y_n) \geqq 0$ tel que*

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x_i} + \left\langle \frac{\partial g}{\partial x_i}, y \right\rangle \leqq 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, m),$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x_i} + \left\langle \frac{\partial g}{\partial x_i}, y \right\rangle = 0 \qquad \text{si} \quad x_i > 0,$$

$$g_j(x) \geqq 0 \qquad (j = 1, 2, \ldots, n),$$

$$g_j(x) = 0 \qquad \text{si} \quad y_j > 0.$$

Toute solution x du problème (A) *entraîne une solution (x, y) du problème* (B); *et* vice versa *si la fonction φ est concave.*

Ceci résulte d'un théorème de Kuhn et Tucker ([2]).

Proposons-nous de résoudre le problème 1 avec $b_i = 0$. Si l'on considère un nombre positif λ suffisamment grand, ce problème revient à trouver un vecteur $x = (x_0, x_1, \ldots, x_m)$ avec

$$x_i \geqq 0 \qquad (i = 0, 1, \ldots, m),$$

$$g_j(x) = \sum_{i=0}^{m} s_i^j x_i = \langle s^j, x \rangle \geqq 0 \qquad (j = 1, 2, \ldots, n),$$

$$g'_i(x) = c_i - x_i \geqq 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, m),$$

$$\text{maximiser} \quad \varphi(x) = \lambda x_0 - \sum_{i \neq 0} f_i(x_i).$$

Le problème (B) correspondant consiste à déterminer des vecteurs $x = (x_0, x_1, \ldots, x_m) \geqq 0$ et $y = (y_1, y_2, \ldots, y_n, y'_0, y'_1, \ldots, y'_m) \geqq 0$

tels qu'on ait pour $i = 1, 2, \ldots, m$ et $j = 1, 2, \ldots, n$ les conditions suivantes :

(1) $$-f'_i(x_i) = \langle s_i, y \rangle - y'_i = -y''_i, \qquad y''_i \geqq 0,$$
(2) $$y''_i = 0 \quad \text{si} \quad x_i > 0,$$
(3) $$\lambda - \langle s_0, y \rangle \geqq 0,$$
(4) $$\langle s^j, x \rangle \geqq 0,$$
(5) $$\langle s^j, x \rangle = 0 \quad \text{si} \quad y_j > 0,$$
(6) $$c_i - x_i \geqq 0,$$
(7) $$c_i - x_i = 0 \quad \text{si} \quad y'_i > 0.$$

La condition (3) est toujours satisfaite, car λ est pris arbitrairement grand. Les conditions (4) et (5) expriment seulement que x est un flot, et (6) exprime que le flot x est compatible. Le vecteur

$$z = (\langle s_0, y \rangle, \langle s_1, y \rangle, \ldots, \langle s_m, y \rangle)$$

est une tension. Le problème revient donc finalement à chercher un flot compatible x avec

(1) $$f'_i(x_i) - y''_i + y'_i = z_i,$$
(2) $$y''_i \geqq 0, \qquad y''_i = 0 \quad \text{si} \quad x_i > 0,$$
(3) $$y'_i \geqq 0, \qquad y'_i = 0 \quad \text{si} \quad x_i < c_i.$$

D'où l'énoncé.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) T. Sunaga et M. Iri, *Raag Memoirs of the unifying study of basic problems in engineering and physical sciences by means of geometry*, 2, Tokyo, 1958, p. 444-468.

(2) H. Kuhn et A. Tucker, *Second Berkeley symposium on Math. Stat. and Prob.*, Los Angeles, 1951, p. 481-492.

ÉLASTICITÉ. — *Sur le comportement élastique des matériaux.*
Note (*) de M. **Armand Giet**, présentée par M. Albert Caquot.

Dans une publication antérieure (1) nous avons indiqué que le module d'Young d'un matériau métallique était, sensiblement constant et indépendant de la contrainte initiale de traction, même dans la phase des déformations plastiques, sous réserve de le définir par la pente moyenne d'un petit cycle effort-déformation décrit autour de la valeur de la contrainte initiale.

Ce résultat n'a pas été, à notre connaissance, vérifié formellement et le but de cette Note est de préciser les expériences qui nous ont conduit à ce résultat.

La méthode des vibrations forcées, appliquée en prenant comme élément de couplage entre deux systèmes oscillants un fil tendu, permet, pour tout état de tension initiale de ce fil, d'atteindre la valeur du module d'Young de la matière qui le constitue et d'étudier l'influence de cette tension sur la valeur du module.

L'appareil utilisé est schématiquement représenté par la figure 1 : Un cadre très rigide ABCD est muni de trois traverses intermédiaires EF, GH, IJ. Le fil à étudier KL est fixé en K sur la traverse supérieure du cadre, passe en M dans un étau spécial solidaire de la traverse GH et est lié à un dynamomètre N. Un dispositif à vis et écrou tournant, fixé au dynamomètre, prend appui sur la traverse inférieure IJ et permet de tendre le fil. La valeur de la tension est indiquée par le dynamomètre.

Un cadre P rigide dans le plan de la figure, aussi léger que possible est articulé en O sur la traverse EF par l'intermédiaire d'une rotule élastique à lames croisées. Il porte les deux systèmes oscillants, à savoir deux pendules p_1 et p_2 et est lié au fil en Q par une pince spéciale.

Le mode opératoire est le suivant : L'étau M étant desserré on agit sur l'écrou tournant du dispositif de tension et l'on applique au fil un effort initial de traction. On bloque alors le fil dans l'étau M, puis dans la pince spéciale en Q au milieu de la longueur KM du fil.

Les pendules p_1 et p_2 étant lancés en quadrature, l'oscillation pendulaire crée sur le fil au point Q une traction variable de $-F$ à $+F$ qui est une fonction sinusoïdale du temps et dont l'intensité dépend de l'amplitude initiale imposée aux pendules. Les petites déformations cycliques du fil sous l'effet de cette traction variable couplent les deux pendules et l'on observe des battements dont la durée τ est fonction de la rigidité totale K_t de l'ensemble du dispositif expérimental.

Cette rigidité totale K_t est sensiblement proportionnelle à la durée τ des battements et est donnée par la relation $K_t = A\tau + B$, A et B étant

deux constantes ne dépendent que des caractéristiques géométriques et mécaniques des systèmes oscillants.

De la valeur de cette rigidité totale K_t on déduit celle qui est propre au fil K_f et le module d'Young de la matière qui le constitue.

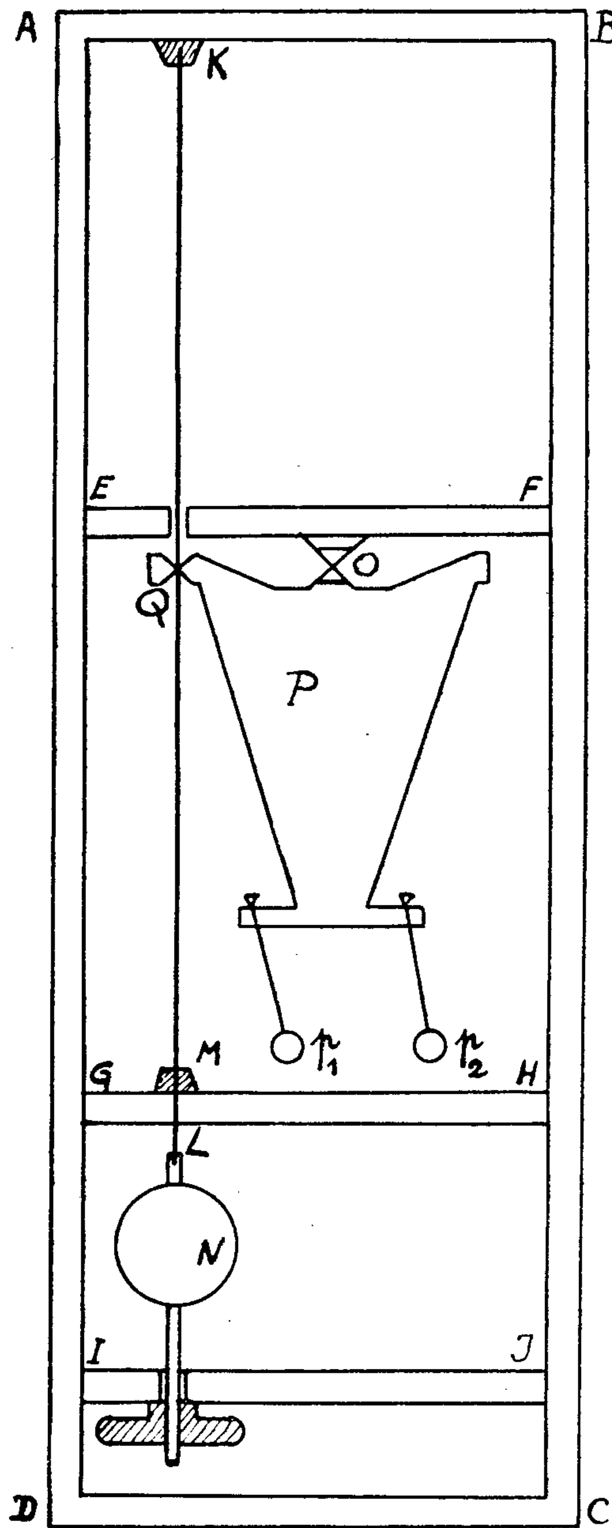


Fig. 1.

En effet si l'on désigne par K_a la rigidité de l'appareil, mesurée en l'absence de fil, le support P étant rigidement relié à la traverse EF, on démontre très simplement la relation suivante, valable si le point Q est au milieu de la longueur utile KM du fil :

$$K_f = \frac{4ES}{l} = \frac{K_t K_a}{K_a - K_t},$$

dans laquelle :

E est le module d'Young du matériau constituant le fil;

l la longueur totale du fil;

S sa section.

L'étude systématique de l'influence de la tension initiale imposée au fil sur la valeur du module d'Young a été ainsi faite sur des matériaux métalliques purs ou alliés et des matières plastiques.

Dans cette étude les erreurs expérimentales inhérentes aux méthodes de mesure utilisées sont inférieures à 2 % et les graphiques ci-dessous donnent l'influence de la tension initiale sur la valeur du module d'Young.

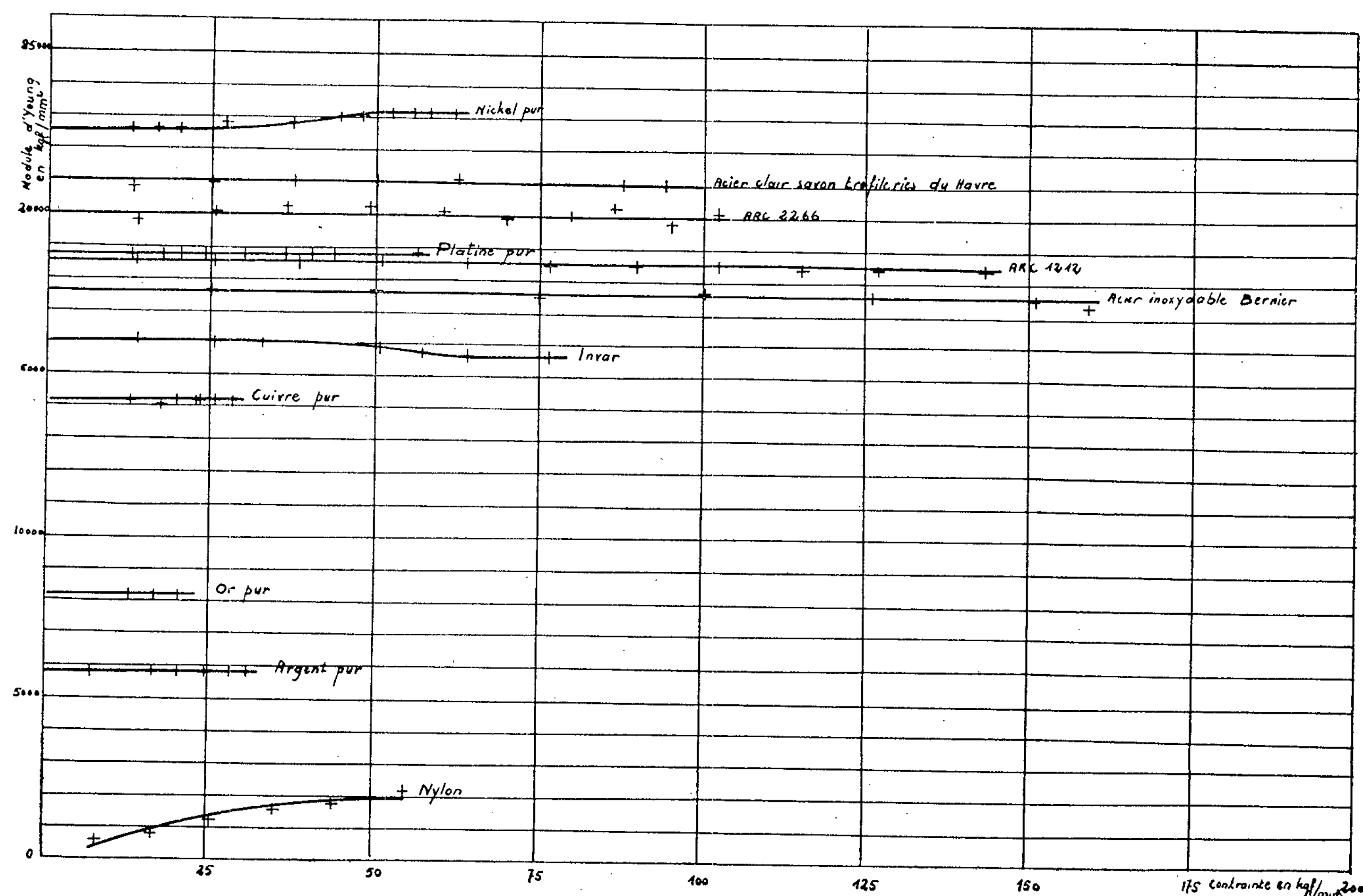


Fig. 2.

L'examen de ces résultats permet d'affirmer que pour les matériaux métalliques et en particulier pour les métaux purs le module d'Young défini comme nous l'avons dit au début est très sensiblement indépendant de la valeur initiale de la contrainte, même si celle-ci a entraîné une déformation plastique irréversible.

Cependant il faut signaler le cas particulier du nickel pur pour lequel le module augmente, d'une façon régulière avec la tension, de 2,5 %, augmentation qui est supérieure aux erreurs expérimentales.

Pour certains aciers de divers types, on constate une variation du module pouvant atteindre plus de 3 % lorsque la tension initiale correspond au début de l'écoulement de striction.

Cette indépendance du module d'élasticité de la matière et de la contrainte n'est plus vraie pour les matériaux plastiques et par exemple sur un fil de nylon il passe de 510 à 2100 kg/mm² lorsque la tension augmente de 5 à 33 kg/mm².

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(¹) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3533.

HYDRAULIQUE. — *Recherches expérimentales sur l'érosion au pied d'une pile de pont.* Note (*) de M. **Jean Larras**, transmise par M. Léopold Escande.

Formules empiriques traduisant les résultats des recherches de laboratoire sur la profondeur maximale de l'érosion des sables au pied d'un modèle réduit de pile de pont.

La profondeur d'érosion des sables au pied d'un modèle réduit de pile de pont dépend d'un grand nombre de facteurs d'ordre hydraulique ou mécanique. Mais l'expérience montre qu'il existe généralement un maximum maximorum d'érosion (les courants plus forts tendant à raboter et niveler le fond plutôt qu'à l'affouiller profondément) et que ce maximum maximorum se trouve le long de la génératrice amont lorsque le plan de symétrie du modèle réduit de pile coïncide avec la direction générale du courant.

Dans le cas de l'écoulement d'eau rectiligne uniforme sur fond de sable régulier en régime fluvial, dans le cas d'une alimentation en sable suffisante pour qu'il n'y ait pas risque d'abaissement constant du lit par insuffisance d'apports de l'amont, et pour une hauteur d'eau supérieure à 35 fois le diamètre moyen des matériaux du fond, l'analyse d'une série d'essais dus au Laboratoire National d'Hydraulique montre qu'on a pratiquement :

$$h_{\text{max. max.}} = \mathrm{K}\mathrm{D}^{0,7}\, d^{0,15},$$

lorsqu'on désigne par :

h, le maximum maximorum de la profondeur d'affouillement (en centimètres dans les conditions de symétrie indiquées plus haut);

D, la largeur de la pile au maître couple (en centimètres);

d, le diamètre moyen du sable (en millimètres);

et lorsqu'on désigne par K un coefficient de forme égal à :

2,35 pour la pile lenticulaire d'allongement 4;

2,7 pour la pile à profil Joukowski d'allongement 4;

2,9 pour la pile ogivale d'allongement 4;

3,1 pour la pile circulaire;

3,2 pour la pile hémicylindrique d'allongement 4.

La vitesse moyenne d'écoulement V qui correspond au maximum maximorum d'érosion dépend essentiellement du diamètre moyen et de la granulométrie du sable, mais elle paraît être de l'ordre de quelques décimètres par seconde sur modèle et d'autant plus faible que le sable est plus fin (ou plus riche en éléments fins). Cette vitesse sépare deux

régimes d'érosion très différents : pour les vitesses plus petites que V l'érosion ne cesse de croître avec le temps. Pour les vitesses plus grandes que V l'érosion varie constamment d'une façon pseudo-périodique.

Lorsque le plan de symétrie du modèle réduit de pile ne coïncide pas avec la direction générale du courant, la profondeur maximale d'érosion dépasse notablement celle qui correspond aux conditions de symétrie indiquées plus haut, et elle peut même valoir plus du triple pour un écart de 60°. La valeur de K devient, d'autre part, sensiblement la même que pour la pile circulaire (soit $K = 3,1$), quelle que puisse être la forme des piles, lorsqu'il y a plus de 15° d'écart entre le plan de symétrie du modèle et la direction générale du courant.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Sur le calcul approché de la répartition de contraintes le long d'un écran de butée contre un massif cohérent à faible frottement interne.* Note (*) de M. **Nguyen van Thach**, présentée par M. Albert Caquot.

Énoncé du problème. — Soit un massif pesant, à l'état d'équilibre limite plan, à surface libre horizontale, et limité à droite par un écran plan OB incliné de β sur l'axe Ox (*fig.* 1). Le massif supposé homogène et isotrope, de poids spécifique γ, est caractérisé par un angle de frottement interne ρ faible, et une cohésion K. Le long de OB, l'angle de frottement massif-écran est noté ω. Sur sa surface libre, le massif est soumis à une charge uniforme oblique dont les composantes (constantes données) sont notées : $p = \mathrm{KP}$ et $t = \mathrm{K}(\rho \mathrm{N} + 1) \sin 2\delta_1$, avec $-(\pi/4) \leqq \delta_1 \leqq (\pi/4)$.

Nous nous proposons de déterminer la répartition des contraintes le long de l'écran; comme $0 \leqq \omega \leqq \rho$, le massif est en butée dans le voisinage de OB.

La solution de ce problème suivant le schéma classique de la figure 1, comportant trois zones analytiquement distinctes I, II, III est donné par Sokolovsky [(1), p. 192] sous forme explicite pour $\rho = 0$; il donne aussi des exemples de résolution numérique de ce problème pour $\rho \neq 0$. Pour $5^0 \leqq \rho \leqq 45^0$, Wack (2) a construit des tables pour un jeu étendu de valeurs de ρ et de β, en utilisant la machine de calcul électronique.

Nous nous proposons ici de reprendre la question pour la gamme $0^0 \leqq \rho \leqq 10^0$, au moyen de la méthode approchée de Nègre (3), qui consiste à développer la solution en série de ρ, et de calculer les deux premières approximations en ρ et en ρ^2, l'approximation d'ordre zéro étant la solution de Sokolovsky valable pour $\rho = 0$. Nous reprenons toutes les notations de (3) où sont exploitées les équations aux approximations E_1 et E_2 d'ordre 1 et 2 respectivement.

Cette manière de faire offre l'avantage suivant : les traces des bicaractéristiques de E_1 et E_2 sur le plan Oxy sont indépendantes de ρ et connues *a priori* [(1), p. 226]; le système E_1 et E_2 peut être intégré explicitement; les applications numériques sont aisées et ne nécessitent pas l'emploi d'une machine à calculer.

Toutefois, la méthode de Nègre ne convient, pour sa forme initiale, qu'aux données de Cauchy assez régulières. Or (*fig.* 1), notre schéma résolutif comporte une singularité à l'origine. Nous avons donc dû adapter à ce cas les raisonnements de (3). Les équations correspondantes sont trop longues pour être reproduites ici. Notons simplement que les conditions aux limites le long des caractéristiques singulières OC et OD (correspon-

dant à $\rho = 0$ et délimitant les zones I, II et III de la figure 1) dépendent de ρ; pour $\rho \neq 0$, la position des caractéristiques singulières des solutions approchées dépendent également de ρ.

Posons

$$\frac{\operatorname{tg}\omega}{\operatorname{tg}\rho} = \sin 2\,\delta_2.$$

Rappelons la condition de validité classique :

$$\beta \geqq \frac{\pi}{2} + \delta_1 - \delta_2.$$

TABLEAU I.

$\rho = 10^\circ$, $\omega = 0^\circ$.

β.	l	0.	0,567.	1,134.	5,104.
120°.	σ_{nw}	4,027	4,903	5,784	11,960
	σ_n	4,027	4,873	5,719	12,496
	$\frac{\sigma_{nw} - \sigma_n}{\sigma_{nw}}$	0 %	0 %	1 %	−4 %
140°.	σ_{nw}	5,285	6,113	6,933	12,805
	σ_n	5,272	6,074	6,877	12,496
	$\frac{\sigma_{nw} - \sigma_n}{\sigma_{nw}}$	0 %	0 %	0 %	2 %
170°.	σ_{nw}	7,508	8,130	8,752	13,038
	σ_n	7,419	8,049	8,680	13,092
	$\frac{\sigma_{nw} - \sigma_n}{\sigma_{nw}}$	1 %	1 %	0 %	0 %

TABLEAU II.

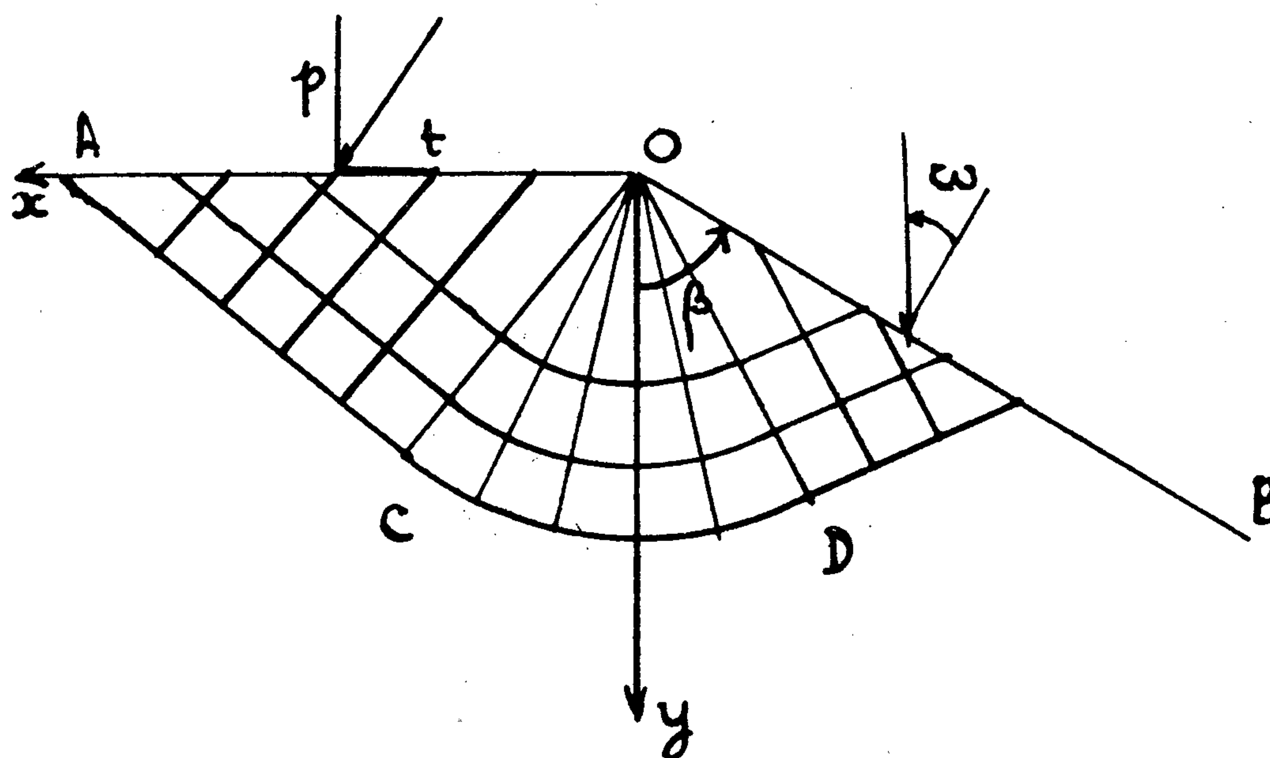
$\rho = 10^\circ$, $\omega = 5^\circ$.

β.	l	0.	0,567.	1,134.	5,104.
120°.	σ_{nw}	4,831	5,835	6,839	13,649
	σ_n	4,865	5,799	6,733	12,269
	$\frac{\sigma_{nw} - \sigma_n}{\sigma_{nw}}$	0,6 %	0,5 %	1,5 %	2,7 %
160°.	σ_{nw}	7,768	8,696	9,613	15,695
	σ_n	7,734	8,561	9,388	15,177
	$\frac{\sigma_{nw} - \sigma_n}{\sigma_{nw}}$	0,4 %	1 %	2,2 %	4 %
170°.	σ_{nw}	8,616	9,498	10,354	15,362
	σ_n	8,568	9,336	10,104	15,479
	$\frac{\sigma_{nw} - \sigma_n}{\sigma_{nw}}$	0,5 %	1 %	2 %	2 %

Les résultats des calculs sont donnés en variables sans dimensions

$$l = \frac{\gamma\, l'}{\mathrm{K}}; \qquad \sigma_n = \frac{\sigma'_n}{\mathrm{K}}.$$

l' étant la distance du point considéré de l'écran à l'origine; pour $\omega = 0$ et $\omega = \rho$, ils couvrent la gamme $\rho = 1^0, 2^0, \ldots, 10^0$ et $\beta = 100^0, 110^0, 120^0, \ldots, 180^0$. Dans les tableaux I et II, on trouvera pour $0 \leqq l \leqq 5$



quelques résultats partiels : σ_{nw} y désigne les données de (²); $\Delta\sigma = \sigma_{nw} - \sigma_n$. On voit donc que l'écart $\Delta\sigma/\sigma_{nw}$ ne dépasse jamais 4 % (cas le plus défavorable).

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(¹) V. V. Sokolovsky, *Statics of Soil Media*, Butterworths Scientific Publications, 1960, Londres (Building Research Station, Garston, Watford, England).

(²) B. Wack, *Étude de la butée d'un écran plan contre un massif cohérent par la théorie des caractéristiques* (*Thèse de Doctorat de Spécialité de* 3ᵉ *cycle*, soutenue à Grenoble le 19 janvier 1960).

(³) R. Nègre, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3118.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Grenoble.*)

NAVIGATION ASTRONOMIQUE. — *Dispositif d'observation et de détermination des éléments de la droite de hauteur en navigation sous-marine à l'aide d'un périscope.* Note (*) de M. **Pierre Hugon**, présentée par M. Donatien Cot.

Introduction. — Le problème de la localisation précise d'un sous-marin lanceur d'engins à longue portée, sans être contraint de faire surface, s'impose avec urgence et rigueur avant toute réalisation dans l'emploi de ces armes.

Hors la solution qui consisterait à utiliser en plongée, des systèmes de localisation radioélectrique qui sans préjudice de leur vulnérabilité au brouillage, posent de difficiles problèmes de propagation, la seule source d'observation imbrouillable et largement accessible en temps normal, réside dans la variété des astres (Soleil, Lune, planètes et étoiles) couramment utilisés en navigation de surface.

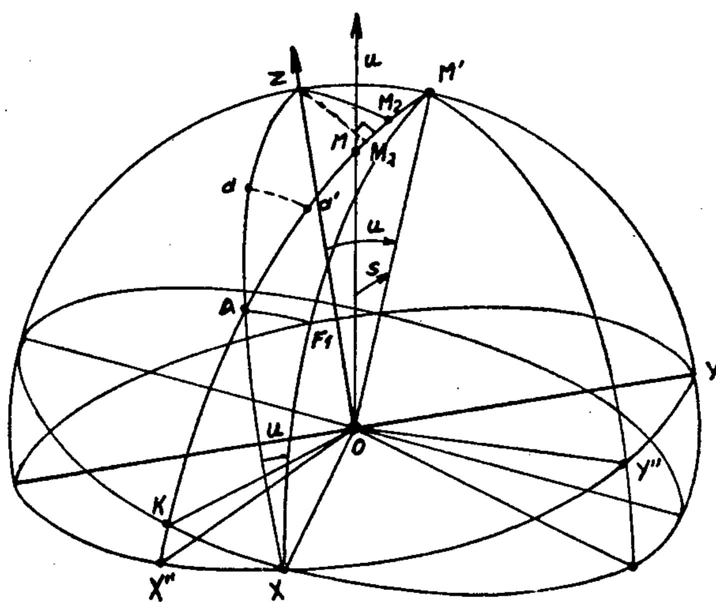
Principe de base. — Les éléments qui permettent le tracé de la droite de hauteur (Soleil, Lune, planètes et étoiles) sont « *l'intercept* » ($H_v - H_e$) et l'azimut Z de l'astre (*fig.*). La hauteur estimée H_e de l'astre A, c'est-à-dire celle qu'on observerait si le navire se trouvait au point estimé dont les coordonnées, latitude φ et longitude G sont entretenues à bord, soit par le calcul direct, soit par un indicateur automatique à partir du loch et du compas gyroscopique, est fournie par un calculateur analogique composé de capacités et d'inductances et opérant en haute fréquence.

Le sous-marin étant supposé naviguer à l'immersion périscopique, il est possible d'observer directement dans le périscope, l'écart angulaire $H_v - H_e$, c'est-à-dire « *l'intercept* », en faisant tourner l'image de l'astre A observé en vision zénithale dans le périscope, d'une quantité précalculée égale à la hauteur estimée par le moyen d'un prisme ou d'un miroir qu'un servo-mécanisme du type synchro-transmetteur, commandé par un calculateur, fait tourner de l'angle $H_e/2$ dans la direction du zénith. Si l'on dispose d'un moyen permettant d'afficher dans l'oculaire de ce périscope, un repère représentant une verticale suffisamment approchée, la distance angulaire $H_v - H_e$ est représentée par l'écart entre le repère et l'image déviée de l'astre A. Il suffira alors de déplacer le repère précédent dans l'oculaire, à l'aide d'un potentiomètre manœuvrant le servo-mécanisme du prisme ou du miroir déviateur pour lire directement l'intercept cherché.

L'azimut de l'astre A sera fourni avec une précision suffisante par le pointage du périscope dans le vertical de l'astre et par la conversion de son gisement en relèvement à l'aide du gyrocompas.

Solutions optiques. — On est conduit à deux types de solution suivant qu'on observe sur une base inclinée solidaire du périscope et liée aux mouvements de mâture : roulis et tangage ou qu'on utilise dans la tête du périscope une base d'observation constituée comme dans un sextant élémentaire par un miroir plan et un réticule à fil mobile et stabilisée à l'intérieur d'un cadre mobile autour de deux axes d'inclinaison par des signaux de télécommande issus d'une centrale gyroscopique.

Dans le cas de la base inclinée, la mesure est faite par rapport à un zénith incliné M′ (*fig.*), d'un angle s dans le plan de visée et d'un angle u dans le plan transversal, lorsque le périscope est pointé sur l'astre A. La correction à appliquer à la mesure est donc à chaque instant la somme approchée : $s \pm (u^2/2)$ tg H_e. L'observation étant supposée pratiquée dans un moment de roulis modéré, les angles s et u traduisent des oscillations



pendulaires de courte période, d'environ 4 à 12 s et d'amplitude moyenne de l'ordre de 4 à 6°.

Les angles s et u sont définis par l'écart entre un repère lié à la mâture du périscope et une verticale indiquée fournie par une centrale à deux gyroscopes érecteurs, placée dans la région tranquille du navire.

Les corrections sont élaborées, après intégration et filtrage des signaux, par un calculateur analogique puis transmises après amplification au miroir déviateur de la tête du périscope.

Dans le cas de la base stabilisée, l'équipage du collecteur d'image est suspendu à un double cadre, l'un étant *extérieur* et supportant l'ensemble miroir-réticule, reçoit les signaux de télécommande s, l'autre étant *intérieur* et mobile autour d'un axe normal au premier reçoit les signaux de télécommande $(u^2/2)$ tg H. Le cadre intérieur supportant le seul miroir est aussi mobile autour d'un axe transversal lié au cadre extérieur et peut recevoir les signaux de télécommande $H_e/2$ pour le calage préalable du miroir et $(H_v - H_e)/2$ pour établir la coïncidence de l'image de l'astre avec le fil mobile du réticule, indicateur de zénith.

Centrale bi-gyroscopique. — Cette centrale placée dans la région tranquille du navire fournit une verticale indiquée proche de la verticale vraie.

Elle est constituée par deux systèmes de gyro-accéléromètres dont les axes sensibles sont orientés par une circulaire asservie au *pointage* du périscope dans les deux directions rectangulaires contenant l'astre d'une part et dans le plan transversal d'autre part.

Ces deux gyroscopes à axes verticaux sont accouplés rigidement à l'intérieur d'un cadre de telle façon que les deux cardans de suspension réservent à chacun des gyroscopes un plan d'oscillation particulier dans le plan de visée et dans le plan transversal.

Pour chaque plan d'oscillation, un accéléromètre linéaire fournit à chacun des gyroscopes un signal d'érection proportionnel à la composante de l'accélération perturbatrice dans ce plan, soit $\gamma - g \cos Z$, par le moyen de moteurs-couples placés sur les axes d'oscillation.

Alors que la période des accélérations perturbatrices dues au roulis et au tangage ne dépasse pas l'ordre de 12 s, la période de la fonction d'érection ou de surveillance est choisie entre 2 et 3 mn. Dans ces conditions de période très différentes, la réduction des amplitudes de la verticale indiquée peut atteindre 1/160. La plate-forme liée à la centrale est finalement animée d'un mouvement lent de précession, provenant des signaux d'érection reçus de chacun des accéléromètres linéaires, opérant dans son plan de liberté et de la forme : $\theta = \theta_0 . e^{-\varepsilon t}$, en appelant ε la constante d'érection telle que $\tau = 2\pi/\varepsilon$ soit fixé entre 2 et 3 mn.

Un autre facteur important de réduction des amplitudes est obtenu en différenciant les distances de suspension des centres de gravité des masses pendulaires aux axes des cardans. Si d_1 et d_2 sont ces distances, la réduction d'amplitude de chaque verticale indiquée est dans son plan d'oscillation proportionnelle au rapport : $K = d_1/d_2$ peut atteindre 90. Cette verticale ainsi indiquée peut être améliorée encore par des techniques modernes analogues à celles qui sont utilisées dans les systèmes de navigation par inertie, en disposant dans la boucle de commande du moteur couple un intégrateur dont le gain peut être réglé en se rapprochant des conditions de compensation de Schuler. La situation de la centrale gyroscopique dans les fonds du sous-marin et toutes les améliorations énumérées ci-dessus, font prévoir à la sortie de la centrale une stabilité suffisante de la verticale indiquée. L'effet d'intégration et de filtrage prévus par les *boucles* d'asservissement permettrait une réserve de précision très supérieure pour faire face aux causes d'erreurs inévitables dans la transmission des signaux malgré les récents et considérables progrès accomplis dans les servo-mécanismes modernes et par le fait des flexions du tube périscopique, lesquelles pourront être compensées en partie.

Enfin, l'équipement proposé se réclame des avantages considérables espérés des possibilités presque illimitées de répétition des pointés permettant une amélioration notable de mesures.

(*) Séance du 27 juin 1960.

RELATIVITÉ. — *Sur la radiation pure en présence d'induction électromagnétique.* Note (*) de M. **Claude Latrémolière**, présentée par M. Joseph Pérès.

Définition et étude de la radiation électromagnétique pure dans le cadre de l'approximation linéaire [1]. Radiation pure de type intégrable : surfaces d'ondes et rayons.

1. Par analogie avec les cas électromagnétique et gravitationnel envisagés par A. Lichnerowicz [2], on appellera radiation pure un état décrit par une solution des solutions des équations de Maxwell avec un courant nul

$$S\,\nabla_\alpha H_{\beta\gamma} = 0, \tag{1}$$

$$\nabla_\alpha G^{\alpha\beta} = 0 \tag{2}$$

et des équations obtenues en remplaçant ∇_α par l_α :

$$S\,l_\alpha H_{\beta\gamma} = 0, \tag{3}$$

$$l_\alpha G^{\alpha\beta} = 0, \tag{4}$$

où S signifie : permutation circulaire sur les trois indices α, β, γ et sommation.

Des équations (3) on déduit qu'il existe un vecteur h_α défini à kl_α près et tel que

$$H_{\alpha\beta} = l_\alpha h_\beta - l_\beta h_\alpha.$$

L'approximation linéaire

$$G_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\,\varepsilon_{\alpha\beta}{}^{\rho\sigma} H_{\rho\sigma}$$

et les équations (4) entraînent

$$l_\alpha l_\rho\, \varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma} h_\sigma = 0,$$

donc l_α est sur le cône (C^*) rencontré dans l'étude de la propagation [1].

2. La partie purement électromagnétique du tenseur d'impulsion-énergie (sans les termes d'interaction : électrostriction et magnétostriction), soit

$$\tau^\alpha_\beta = \frac{1}{4} g^\alpha_\beta G^{\rho\sigma} H_{\rho\sigma} - G^{\alpha\rho} H_{\beta\rho}$$

peut se mettre sous la forme

$$\tau^\alpha_\beta = (-h^\lambda h_\lambda)\, R^\alpha l_\beta.$$

lorsqu'on peut définir R^α par la relation

$$R^\alpha = \frac{1}{h^\lambda h_\lambda} h_\beta\, l_\rho\, h_\sigma\, \varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma}.$$

Si l'on ajoute la condition supplémentaire $h^\alpha l_\alpha = 0$, toujours réalisable lorsque l_α n'est pas isotrope, R^α est alors indépendant de h_α et parfaitement défini par la seule donnée du vecteur l_α.

Le vecteur de Poynting pour une direction de temps u_α a pour expression

$$P^\alpha = (R^\alpha - R^\rho u_\rho u^\alpha) . h^\sigma h_\sigma . l^\lambda u_\lambda$$

Il est colinéaire à la projection de R^α dans l'espace associé à la direction de temps u_α. Il existe donc en chaque point une direction unique de propagation de l'énergie soit R^α, d'où le nom de radiation pure. R^α possède ainsi une des propriétés physiques des rayons habituellement considérés en physique classique.

3. La radiation pure sera dite de type intégrable si le champ des vecteurs l_α est un champ de gradients

$$l_\alpha = \partial_\alpha \sigma.$$

En chaque point l_α est normal à une surface du type $\sigma = \text{Cte}$. Ces surfaces jouent le rôle des surfaces d'ondes pour la radiation envisagée.

Les équations de Maxwell montrent alors que

$$\mathcal{L}(R) H_{\alpha\beta} = 0,$$

où $\mathcal{L}(R)$ est la dérivée de Lie par rapport au champ de vecteurs R^α :

$$\mathcal{L}(R) H_{\alpha\beta} = R^\rho \nabla_\rho H_{\alpha\beta} + H_{\rho\beta} \nabla_\alpha R^\rho + H_{\alpha\rho} \nabla_\beta R^\rho.$$

L'équation (5) met en évidence la propagation de $H_{\alpha\beta}$ le long des trajectoires de R^α sur les surfaces d'ondes (car $R^\alpha l_\alpha = 0$).

On peut enfin vérifier que les trajectoires du champ de vecteurs R^α possèdent une autre propriété classique des rayons : pour toute direction de temps, la partie spatiale de R^α est normale aux champs électrique et magnétique. De même les inductions électriques et magnétiques sont tangentes aux surfaces d'ondes, donc à leur partie spatiale puisqu'il s'agit de vecteurs d'espace.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) C. Latrémolière, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4114.

(2) A. Lichnerowicz, *Annali di Matem.*, 4e série, 50, 1960.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la répartition des contraintes électriques dans un isolant composite.* Note (*) de MM. **Bui Ai**, **Robert Lacoste** et **Jean Lagasse**, transmise par M. Charles Camichel.

Sur des éprouvettes constituées de deux couches d'isolants superposées, les auteurs ont déterminé expérimentalement le potentiel à l'intersurface lors de l'application, entre faces extrêmes, de différences de potentiel continues et alternatives. Ils donnent, des phénomènes observés, une interprétation basée sur la théorie de Maxwell-Wagner.

L'application aux enroulements statoriques d'alternateurs, d'essais diélectriques sous haute tension continue, se substituant aux essais classiques sous tension alternative de fréquence 50 Hz, permet un contrôle plus efficace de l'isolation, sans affecter pour autant la durée de vie des matériaux qui la constituent. Cependant, les gradients de potentiel dans chacun des constituants d'un isolant hétérogène, peuvent différer notablement suivant la nature du champ électrique appliqué à l'ensemble; il importe donc de bien connaître les lois générales de la répartition de tension pour vérifier dans quelle mesure les contraintes locales conservent, au cours des essais, les amplitudes qui correspondent au fonctionnement normal de la machine.

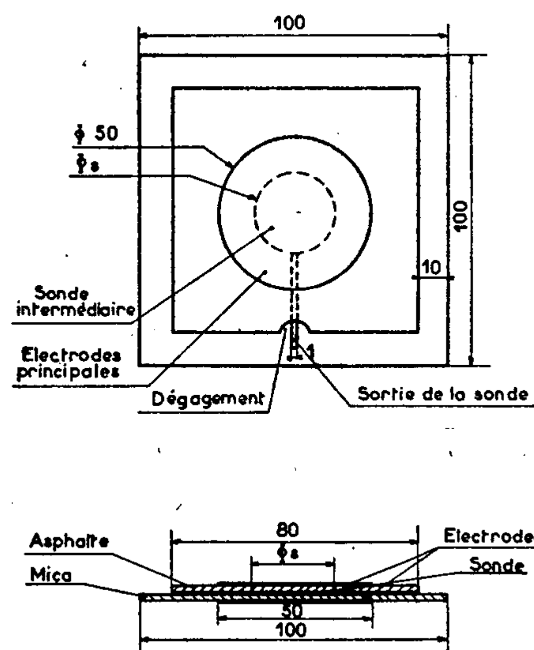


Fig. 1.

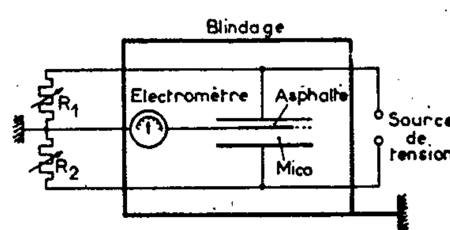


Fig. 2.

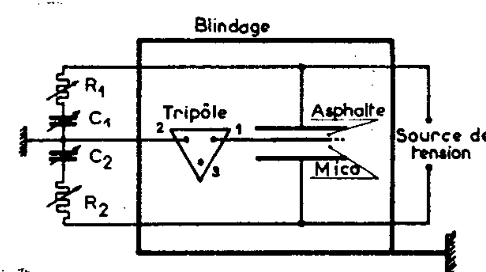


Fig. 3.

Dans le double but de serrer de près la réalité, mais aussi d'éviter l'influence d'un trop grand nombre de paramètres, notre étude expérimentale a porté sur des cellules représentant de façon très simplifiée, l'isolant lamellaire d'une barre d'alternateur.

L'éprouvette-type est schématisée sur la figure 1 : elle comprend une feuille de mica muscovite sur laquelle on dépose une couche d'asphalte qui représente la partie liant de l'isolation statorique. Auparavant, une sonde a été disposée entre les deux constituants; enfin, la tension est

appliquée entre faces extrêmes de la cellule au moyen de deux électrodes coaxiales. Toutes ces surfaces métalliques sont obtenues par évaporation d'argent sous vide ([1]); leur épaisseur avoisine 2 500 Å.

La mesure du potentiel de la sonde s'effectue au moyen d'un montage en pont dont les isolants constituent deux des bras, à haute impédance, tandis que les autres, à basse impédance, comprennent les éléments de réglage. Leur point commun, d'une part et la sonde intermédiaire d'autre part, définissent les extrémités de la diagonale de mesure. Les figures 2 et 3 représentent les montages adoptés respectivement pour les essais en continu et en alternatif, tandis que la figure 4 donne un exemple particuliè-

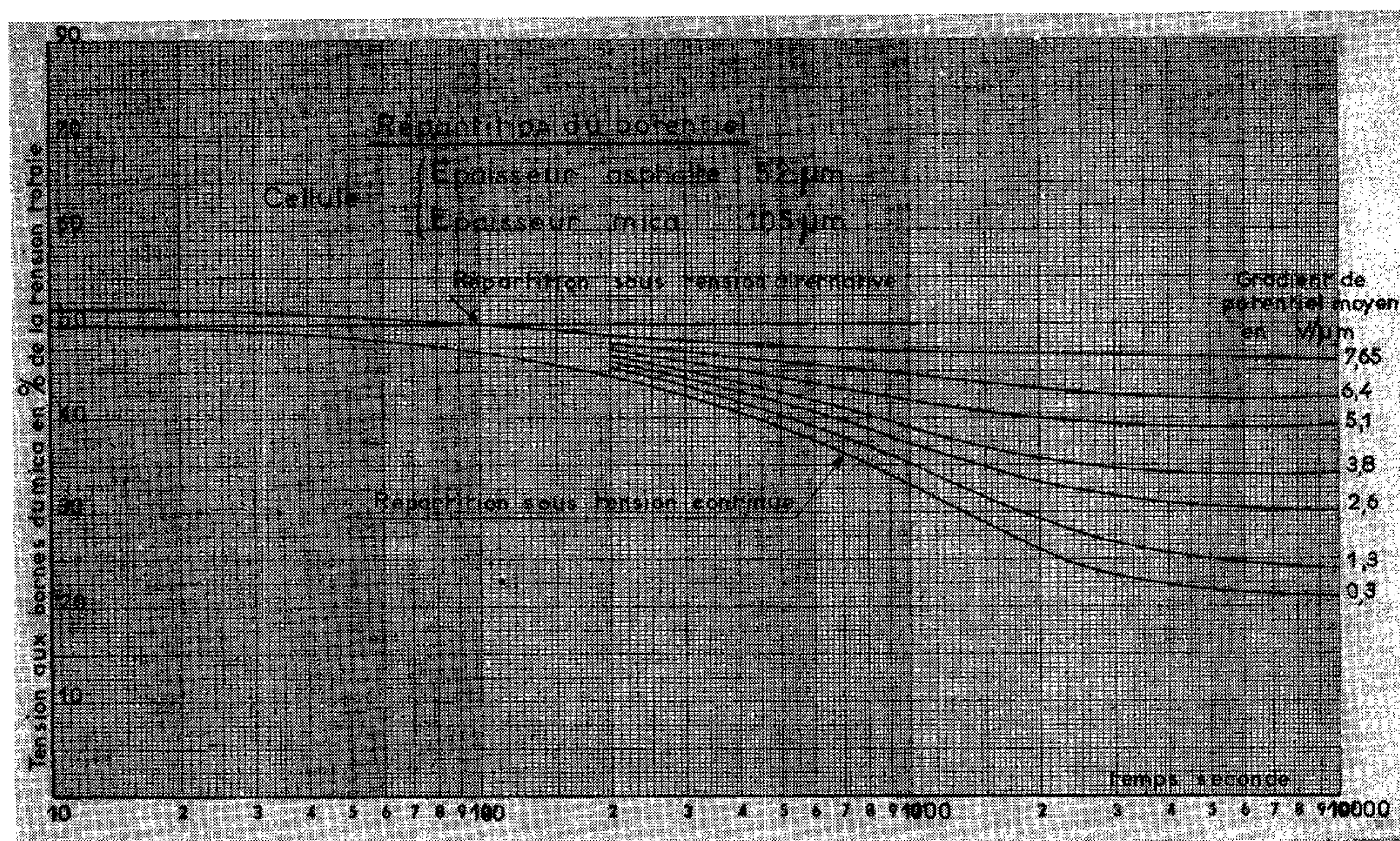


Fig. 4.

rement significatif des résultats obtenus. Il montre que la répartition du potentiel est la même dans les premières secondes de l'application d'une tension continue et dans le cas d'une tension alternative à 50 Hz. Cependant, si dans ce dernier cas, les contraintes se conservent, en continu, au contraire, la répartition initiale évolue en fonction du temps pour ne se stabiliser qu'au bout de 2 à 3 h, le régime final lui-même dépendant d'ailleurs du gradient de potentiel appliqué.

L'ensemble de ces phénomènes s'explique bien si l'on adopte comme représentation théorique des cellules étudiées, le schéma de Maxwell. On sait en effet que chacune des couches, supposée homogène, peut être assimilée à une résistance R en parallèle sur une capacité C, de réactance négligeable, à 50 Hz. La répartition reste donc constante et, en supposant la section utile du champ identique dans les deux constituants, ne dépend que de leurs épaisseurs e et de leurs permittivités ε. On montre qu'en continu par contre, la tension aux bornes de chaque couche est une

fonction exponentielle du temps. Si l'on désigne par V l'amplitude de l'échelon appliqué et si l'on affecte respectivement les indices L et M aux grandeurs relatives au liant et au mica, la différence de potentiel aux bornes de ce dernier s'écrit en effet

$$\frac{V_M}{V} = \frac{R_M}{R_L + R_M} + \left(\frac{C_L}{C_L + C_M} - \frac{R_M}{R_L + R_M}\right) e^{-\frac{R_L + R_M}{R_L R_M (C_L + C_M)} t}. \tag{1}$$

D'où les expressions des répartitions initiale :

$$\frac{V_M^0}{V} = \left(1 + \frac{\varepsilon_M}{\varepsilon_L} \frac{e_L}{e_M}\right)^{-1} \tag{2}$$

et finale :

$$\frac{V_M^\infty}{V} = \left(1 + \frac{\rho_L}{\rho_M} \frac{e_L}{e_M}\right)^{-1}, \tag{3}$$

ρ_L et ρ_M désignant les résistivités des constituants.

La comparaison des résultats expérimentaux et des valeurs théoriques déduites des équations (2) et (3) fait apparaître des écarts maximaux inférieurs à 10 % ce qui constitue une excellente vérification, eu égard aux conditions difficiles de l'expérimentation dues tout particulièrement à la dispersion des caractéristiques du mica et de l'asphalte utilisés.

Ainsi, le schéma de Maxwell rend bien compte des phénomènes observés lors de l'application de tensions continues et alternatives à un isolant constitué de deux couches de matériaux séparément homogènes. Il permet de prédéterminer les répartitions initiale et finale des contraintes, lorsqu'on connaît les permittivités et les conductibilités des constituants; c'est d'ailleurs la variation des résistivités avec le gradient de potentiel qui explique complètement, grâce à la relation (3) les valeurs différentes des potentiels intermédiaires, lorsque le régime permanent est atteint. Mais surtout, l'expression de la constante de temps de l'équation (1), qui peut encore s'écrire, avec les notations précédentes :

$$\mathcal{T} = \varepsilon_L \rho_L \left(1 + \frac{\varepsilon_M}{\varepsilon_L} \frac{e_L}{e_M}\right)\left(1 + \frac{\rho_L}{\rho_M} \frac{e_L}{e_M}\right)^{-1},$$

montre que la durée pendant laquelle les répartitions sont identiques sous les deux types de champs, ne dépend elle aussi, que des caractéristiques électriques et des épaisseurs des isolants en présence. C'est cette « durée de coïncidence », de l'ordre de 100 s dans l'exemple de la figure 4, qui donne, dans chaque cas, la durée maximale d'un essai diélectrique en continu, susceptible d'être substitué valablement à l'essai sous tension alternative.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) R. Lacoste, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1609.

(Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle de l'E.N.S.E.E.H., 4, boulevard Riquet, Toulouse.)

ÉLECTRONIQUE. — *Convertisseur analogique numérique rapide.*
Note (*) de M. **Yehonathan Hazoni**, présentée par M. Francis Perrin.

Un sélecteur d'amplitude classique présente un temps mort de 0,5 μs par canal, soit environ un temps mort moyen de 50 μs pour un sélecteur à 200 canaux. L'utilisation de diodes tunnel et de circuits à transistors a été étudié en vue de résoudre cette difficulté. Le convertisseur analogique numérique décrit permet d'envisager une réduction du temps mort par un facteur 10.

Le convertisseur analogique numérique comprend essentiellement deux parties :

1° Un convertisseur rapide A transformant l'amplitude de l'impulsion en un signal rectangulaire dont la durée est proportionnelle à l'amplitude de l'impulsion.

2° Un oscillateur B, normalement bloqué, qui est libéré par le signal rectangulaire issu du convertisseur. Ainsi B, pour chaque impulsion à analyser, délivre un train d'impulsions comprenant un nombre d'impulsions proportionnel à l'amplitude de l'impulsion à analyser.

1. *Le convertisseur A* (*fig.* 1) est attaqué par des impulsions négatives brèves, dont la durée doit être comprise entre 10^{-8} s et 0,25 μs.

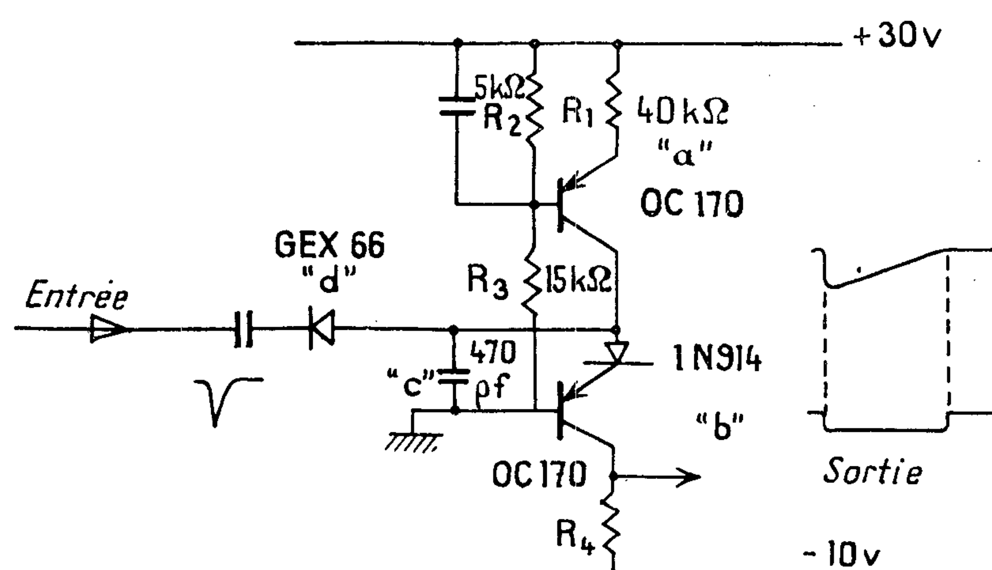


Fig. 1.

La conversion est effectuée en déchargeant à courant constant la capacité C chargée à travers la diode D par l'impulsion à analyser. Le courant de décharge est fixé par le transistor *a* et le signal rectangulaire est prélevé sur le collecteur du transistor *b*. Ce transistor est bloqué par l'arrivée de l'impulsion négative à analyser et il reste bloqué tant que la décharge du condensateur C n'a pas rétabli le potentiel du point *m* à sa valeur initiale. Le coefficient de proportionnalité de la conversion, c'est-à-dire le rapport constant entre la durée du signal rectangulaire recueilli sur le collecteur et l'amplitude de l'impulsion à analyser, est déterminé par la valeur de la capacité C et par la valeur du courant constant de décharge fixé par la polarisation appliquée au transistor *a*. La stabilité du courant de décharge est assurée par la valeur élevée du rapport des résistances R_1 et R_2.

Les limites données ci-dessus pour la durée de l'impulsion à analyser proviennent d'une part, de la rapidité avec laquelle la diode D permet de charger la capacité C et, d'autre part, de la nécessité d'assurer une conversion correcte pour les premiers canaux.

En ce qui concerne la durée de l'impulsion rectangulaire, il n'y a pas de limite supérieure mais une limite inférieure imposée par le temps de montée du transistor utilisé, soit ici 20 m μ s.

2. *L'oscillateur B.* — L'oscillateur bloqué B (*fig.* 2) est constitué par une

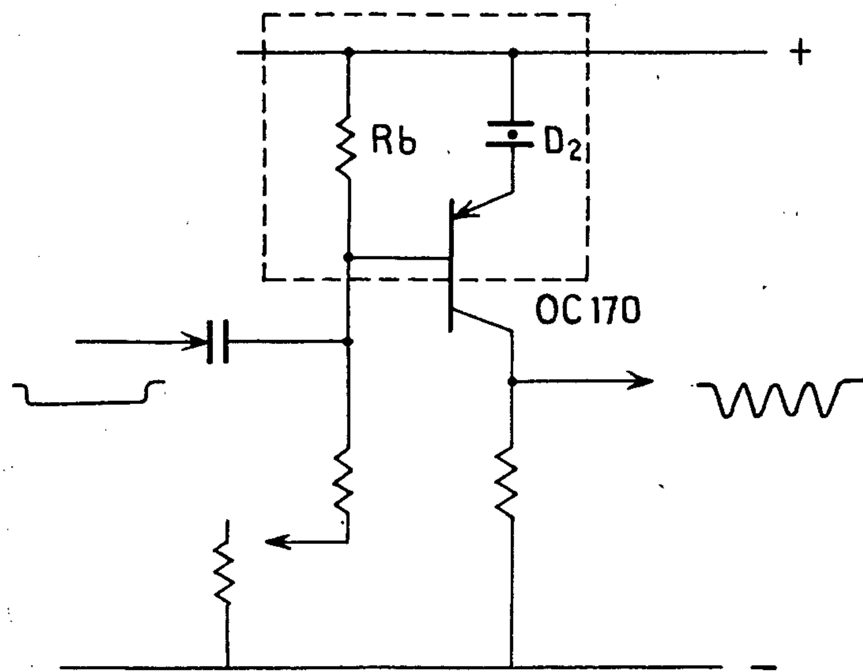


Fig. 2.

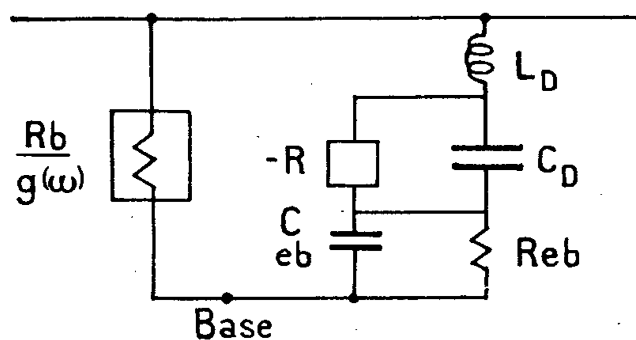


Fig. 3.

diode tunnel montée dans le circuit d'émetteur d'un transistor OC 170. Ce transistor joue un double rôle :

a. il agit comme source de tension, variable par réglage de la polarisation appliquée à la base, pour la diode tunnel;

b. il permet de prélever les oscillations sur le collecteur, c'est-à-dire sans perturber le circuit oscillant proprement dit.

Quand la polarisation appliquée à la base du transistor est telle que le point de fonctionnement de la diode est dans une région où la caractéristique courant tension présente une résistance négative, le montage peut être représenté par le circuit équivalent de la figure 3.

La tension d'alimentation est fournie par la base du transistor, on peut la représenter par un générateur d'impédance interne $R_b/g(\omega)$ où R_b est la résistance placée en série avec la base du transistor et $g(\omega)$ le gain en

courant du transistor, fonction de la fréquence. C_{eb} et R_{eb} désignent respectivement la capacité base-émetteur et la résistance base-émetteur du transistor. Enfin L_D C_D et $-R$ représentent la self-induction de la diode et de ses connexions, la capacité de la diode et la résistance négative de la diode.

Le système oscille librement pourvu que $-R$, valeur absolue de la résistance négative, soit assez grande pour compenser la résistance positive

$$R_{eb}+\frac{R_b}{g(w)}.$$

Le circuit oscille à une fréquence de 10 MHz quand la capacité C et la self-induction L sont réduites aux valeurs parasites de la diode et des connexions. Quand une petite self est placée en parallèle avec la diode, la fréquence des oscillations est accrue et peut atteindre 40 MHz. La fréquence des oscillations est abaissée en revanche en plaçant en parallèle avec la diode une capacité.

Les oscillations peuvent être empêchées ou permises en modifiant le point de fonctionnement de la diode sur sa caractéristique, c'est-à-dire, pratiquement, en agissant sur la polarisation appliquée à la base du transistor. Quand l'oscillateur est bloqué, il peut être débloqué pendant un temps donné par une impulsion rectangulaire appliquée à la base.

Les oscillations sont prélevées sur le collecteur du transistor sans interférence avec le circuit oscillant proprement dit.

Naturellement, dans l'utilisation de ce circuit pour l'analyseur d'amplitude, l'oscillateur est débloqué par l'impulsion rectangulaire délivrée par le circuit A, pour une durée proportionnelle à l'amplitude de l'impulsion à analyser.

Dans un sélecteur d'amplitude, le convertisseur analogique numérique est associé à une échelle d'adresse capable de compter les impulsions délivrées par le convertisseur : une échelle d'adresse à 40 MHz est actuellement étudiée.

(*) Séance du 27 juin 1960.

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Mesure de l'aberration d'ouverture de lentilles quadrupolaires électrostatiques.* Note (*) de MM. **Albert Septier** et **Jean Van Acker**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les mesures ont porté sur des lentilles quadrupolaires électrostatiques ayant les mêmes caractéristiques géométriques que les lentilles magnétiques étudiées précédemment ([1]) : rayon de gorge $a = 4$ cm, longueur mécanique $l = 15$ cm; pôles de section circulaire de rayon $R = 4{,}6$ cm, d'épaisseur $e = 4$ cm et de largeur $D = 9$ cm. Les pôles en duralumin poli sont fixés, grâce à des supports isolants de plexiglas, sur des anneaux métalliques (*fig.* 1) qui permettent le centrage et l'alignement de plusieurs lentilles dans l'enceinte à vide.

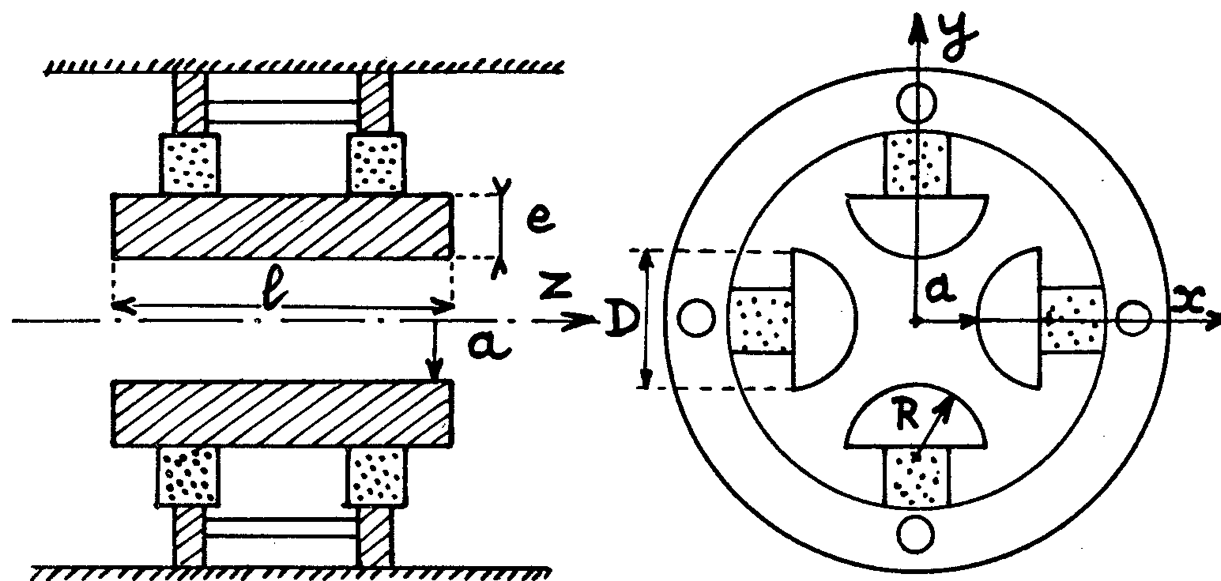


Fig. 1.

Dans chaque lentille, les pôles opposés sont reliés électriquement et chaque paire de pôles peut être alimentée en tension de l'extérieur, à partir d'une source délivrant deux tensions symétriques par rapport à la masse, réglables de 0 à $\pm$ 10 kV, et débitant dans des chaînes de résistances. On peut prélever les tensions d'excitation en un point quelconque de ces chaînes, ce qui permet d'alimenter les lentilles à l'aide de tensions symétriques ou dissymétriques par rapport au potentiel de la masse ($\Phi = 0$). Nous définirons ainsi :

— l'alimentation symétrique (S) : deux électrodes sont portées à $+\Phi_1$, et les deux autres à $-\Phi_1$;

— l'alimentation dissymétrique positive (D. P.), 0 et $+2\Phi_1$;

— l'alimentation dissymétrique négative (D. N.), 0 et $-2\Phi_1$.

Dans les deux derniers cas, le potentiel axial n'est plus nul : il est égal à $+\Phi_1$ et $-\Phi_1$ respectivement, au centre de la lentille.

Deux lentilles Q_1 et Q_2 identiques, de centres O_1 et O_2, sont placées dans l'enceinte à vide avec $O_1O_2 = \Lambda$; un écran fluorescent E fixe et situé à la distance $O_2E = p$. La méthode d'étude a déjà été décrite ([2]) : un

faisceau creux de particules — ici des électrons accélérés sous une tension $\Phi_0 = 50$ kV — de section circulaire (rayon R_0), parallèle à l'axe Oz des lentilles, traverse le système. Sa trace est observée et photographiée sur E. Au voisinage des focales, la section du faisceau prend les différents aspects représentés sur la figure 2.

Dans le cas S, lorsque Φ_1 croît, les figures défilent de (*a*) à (*d*) sur E,

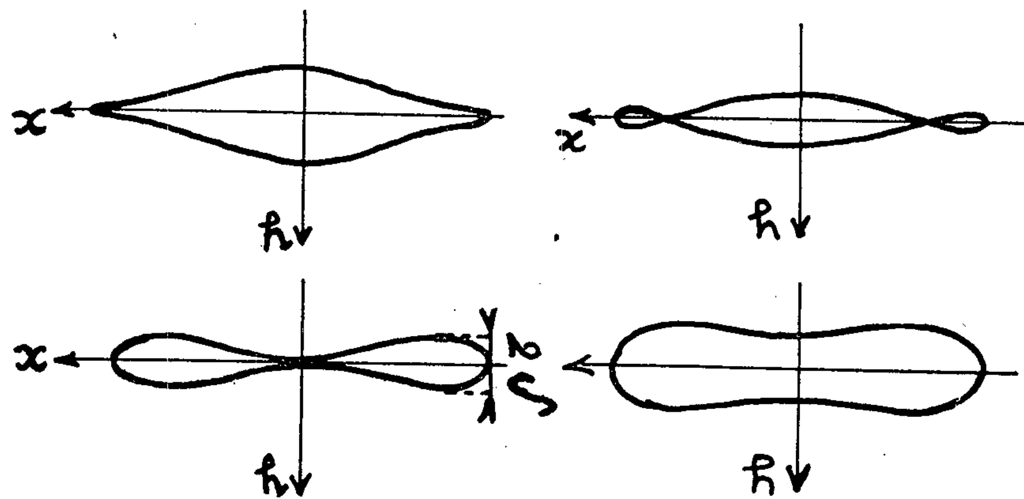


Fig. 2.

dans l'ordre contraire de celui observé avec les lentilles magnétiques. Ce sens de défilement caractérise celui de l'aberration d'ouverture, et la mesure de l'épaisseur 2δ de la figure 2 *b*, conduit à la valeur du « taux

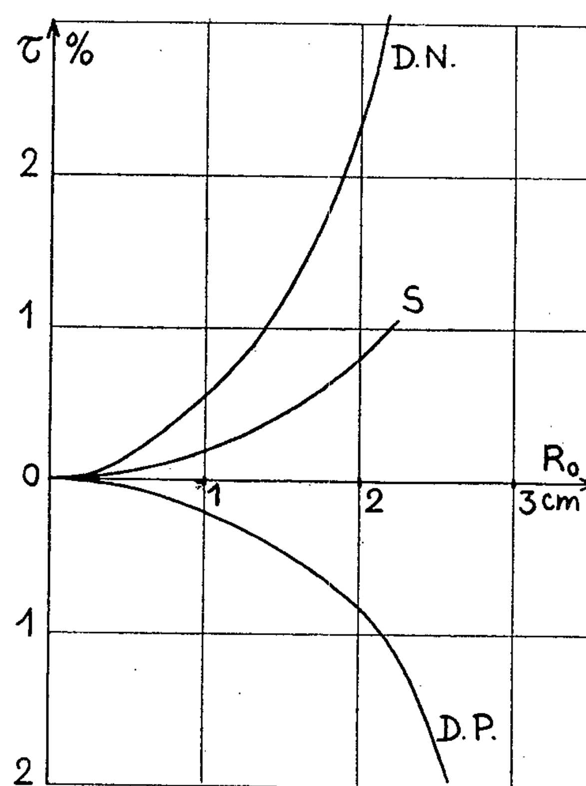


Fig. 3.

d'aberration » $\tau = \delta/R_0$. Dans le cas D. N., c'est-à-dire celui d'une lentille qui freine les particules, le sens est le même que dans le cas S et τ est accru; dans le cas D. P. (lentille accélératrice), *le sens est inversé*, et τ est du même ordre que dans le cas S.

Ces résultats restent valables tant que Λ est assez grande pour qu'il n'y ait pas interpénétration des répartitions de potentiel de Q_1 et Q_2.

La figure 3 donne les valeurs du « taux d'aberration » τ en fonction de R_0 dans les trois cas d'excitation envisagés, pour une lentille unique

avec $p = 40$ cm, ce qui correspond à une distance focale $f \simeq 42$ cm. On a porté sur la figure 4 les courbes relatives à un doublet avec $\Lambda = 50$ cm et $p = 40$ cm; les deux lentilles supportent les mêmes tensions. Les courbes à indice 1 sont relatives à la première focale et les courbes à indice 2 à la seconde focale, observées successivement sur E. Les distances focales du doublet sont respectivement de $F_1 \simeq 125$ cm et $F_2 \simeq 17$ cm. On a porté en pointillé les courbes du doublet magnétique correspondant. Ici encore, les aberrations sont les plus fortes dans le cas D. N.

Le taux d'aberration varie comme R_0^2, et croît avec la convergence du doublet, c'est-à-dire lorsque les trajectoires sont de plus en plus inclinées sur l'axe.

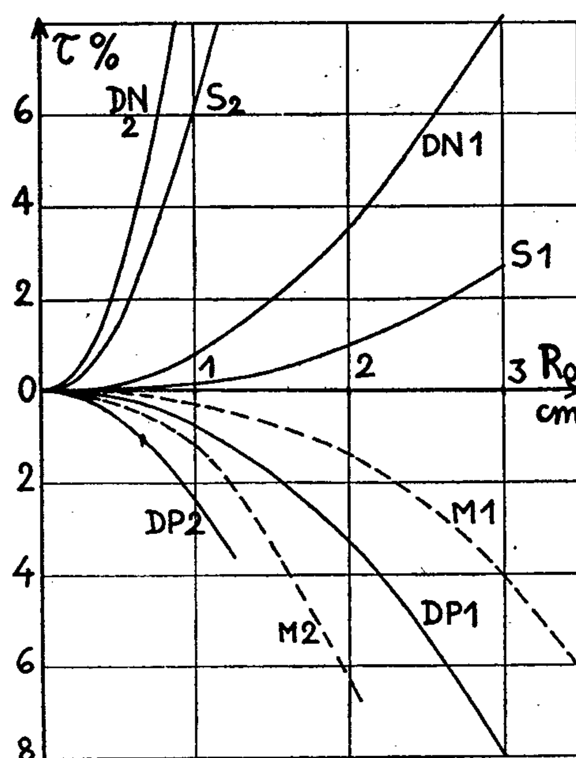


Fig. 4.

Lorsque Λ décroît, les aberrations croissent d'abord de façon régulière; puis, lorsque les lentilles sont très rapprochées, on observe des anomalies : l'aberration ne varie pratiquement plus avec la convergence et dans le cas D. P. elle peut devenir plus faible pour la seconde focale que pour la première.

En utilisant un objet à distance finie et en formant la focale sur E avec une lentille seule (Q_1 puis Q_2), et en mesurant le rapport Φ_1/Φ_0, nous avons calculé la longueur équivalente L des lentilles en utilisant les formules du modèle rectangulaire [1]; dans tous les cas, en tenant compte de la valeur du potentiel axial, on trouve un résultat identique :

$$L \simeq 195 \text{ mm}, \qquad \text{soit} \quad L = l + 1,1\,a,$$

c'est-à-dire une longueur égale à celle des lentilles magnétiques.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) P. GRIVET et A. SEPTIER, *Nuclear Instruments and Methods*, 6, n° 2, p. 126-156 et n° 3, p. 243-275.

(2) A. SEPTIER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1406.

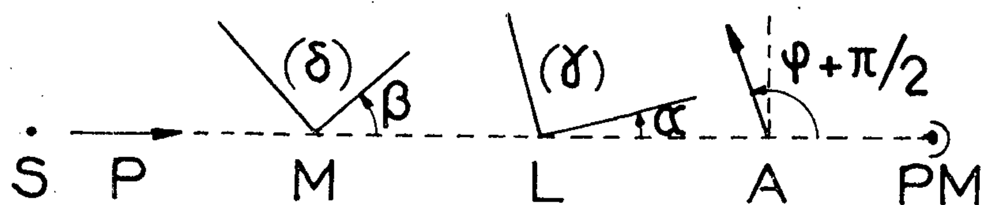
(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne,*
B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

OPTIQUE. — *Détermination photoélectrique de la position des lignes neutres et de la différence de phase d'un milieu faiblement biréfringent.* Note de MM. **Joseph Leray** et **Gaston Scheibling**, transmise par M. Gabriel Foëx.

On décrit un analyseur photoélectrique permettant de caractériser les milieux faiblement biréfringents et dans lequel le courant de la photocellule, modulé par une lame biréfringente tournant dans son plan à vitesse constante, est proportionnel aux écarts angulaires à détecter.

Divers analyseurs photoélectriques ont été imaginés [1] pour caractériser les milieux faiblement biréfringents. Le dispositif étudié ici en diffère essentiellement par le procédé de modulation du faisceau lumineux.

1. Considérons le montage schématisé sur la figure : entre deux prismes polarisants P et A, on place le milieu examiné M et une lame biréfringente auxiliaire L, d'angles de phase δ et γ respectivement, les azimuts β, α et $\varphi + \pi/2$ des axes lents de M et de L et de la section principale de A étant rapportés à la section principale de P.



Si l'on néglige la lumière parasite, le flux lumineux Φ reçu par le photomultiplicateur PM est donné par l'expression

$$(1)\quad 2\frac{\Phi}{\Phi_0} = 1 - \frac{1}{4}(1+\cos\delta)(1+\cos\gamma)\cos 2\varphi$$
$$- \frac{1}{4}(1-\cos\delta)(1+\cos\gamma)\cos(4\beta+2\varphi) - \frac{1}{4}(1+\cos\delta)(1-\cos\gamma)\cos(4\alpha+2\varphi)$$
$$- \frac{1}{4}(1-\cos\delta)(1-\cos\gamma)\cos(4\alpha-4\beta+2\varphi) + \underline{\sin\delta\sin\gamma\sin 2\beta\sin(2\alpha+2\varphi)},$$

où Φ_0 est le flux lumineux émergeant du polariseur.

Si l'on fait tourner la lame L, d'un mouvement uniforme, c'est-à-dire si $\alpha = \omega t$, le courant photo-électrique comprend : un terme constant, une composante sinusoïdale de pulsation 4ω et un signal alternatif de pulsation 2ω. Un amplificateur sélectif accordé sur 2ω permet de sélectionner la quantité utile

$$\Phi_s = \frac{1}{2}\Phi_0 \sin\delta\sin\gamma\sin 2\beta\sin 2(\omega t + \varphi)$$

dont la valeur efficace est proportionnelle à $\beta\delta$ lorsque β et δ sont petits.

On diminuera l'éclairement permanent de la photocellule, en faisant $\varphi = 0$, mais il n'est pas nécessaire de croiser les nicols de façon rigoureuse puisque

cet éclairement est du second ordre par rapport à β et à φ. Pour y parvenir, il suffira de mettre en évidence la différence de phase φ dans le signal et de l'annuler en tournant l'analyseur.

Ces conditions étant supposées satisfaites (β, δ, φ petits), le rapport signal sur bruit de fond [1], [2], est proportionnel à

$$\frac{S}{B} = \sqrt{2}\left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{4}} \Phi_0^{\frac{1}{2}} \beta \delta R, \qquad \text{avec} \quad R = \frac{\sin\gamma}{(1-\cos\gamma)^{\frac{1}{2}}};$$

$R = \sqrt{2}$ quand $\gamma = 0$; il diminue lentement quand γ augmente; en principe pour avoir le meilleur rapport S/B il faut prendre γ petit, mais comme l'amplitude du signal tend vers zéro en même temps, il faut choisir la valeur optimale de γ en tenant compte des différents facteurs expérimentaux. La sensibilité théorique obtenue est la même que celle des montages utilisant d'autres systèmes de modulation [1].

2. Pour mesurer le retard δ, on place les lignes neutres de M à l'azimut $\pi/4$ et l'on introduit un quart d'onde à l'azimut 0; avec les mêmes notations que précédemment, le flux lumineux Φ reçu par le PM a pour expression

$$(2) \qquad 2\frac{\Phi}{\Phi_0} = 1 + \sin\delta\cos\gamma\sin 2\varphi - \cos\delta\cos 2\varphi\,(\cos^2 2\omega t + \sin^2 2\omega t\cos\gamma) + \underline{\sin\gamma\sin(\delta + 2\varphi)\sin 2\omega t},$$

Φ_0 est maintenant le flux lumineux monochromatique sortant du polariseur.

La valeur efficace du signal fourni par l'amplificateur sélectif est encore proportionnelle à $(\delta + 2\varphi)$, ($\delta + 2\varphi$ petit).

Si, de plus, δ est petit, le rapport signal sur bruit de fond est proportionnel à

$$\frac{S}{R} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{4}} \Phi_0^{\frac{1}{2}} (\delta + 2\varphi)\,R.$$

On voit donc que la modulation du faisceau lumineux par une lame biréfringente tournante permet de déterminer la position des lignes neutres et de mesurer l'angle de phase d'un milieu biréfringent par une méthode de zéro : dans les deux cas, l'expérience consiste à trouver, par rotation des prismes polarisants ou de l'analyseur seul, le réglage qui annule le signal en 2ω; au voisinage du pointé correct, les indications de l'instrument de zéro sont proportionnelles à l'erreur angulaire du pointé.

3. La lame tournante peut être une lame biréfringente de verre ou de mica; en superposant deux micas de retards de phase égaux, orientables l'un par rapport à l'autre, il est facile de faire varier le retard γ de la lame tournante, c'est-à-dire de se placer dans les meilleures conditions de sensibilité.

La lame sera par exemple fixée à l'extrémité de l'arbre creux d'un petit moteur synchrone ayant une puissance de quelques watts : le dispositif de modulation ainsi réalisé est donc simple et peu encombrant.

Un montage d'essai a permis de contrôler la validité des résultats du calcul et de montrer que la sensibilité obtenue est supérieure à celle de la méthode d'extinction par observation visuelle.

(1) H. Wayland et J. Badoz, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 688.
(2) H. Wenking, *Z. Instr. Kunde*, 66, n° 1, 1958, p. 1.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

SPECTROSCOPIE. — *Structure hyperfine et moment magnétique nucléaire du plutonium* 239. Note (*) de MM. **René-Jean Champeau** et **Simon Gerstenkorn**, présentée par M. Jean Lecomte.

La mesure précise de la structure hyperfine de deux raies du plutonium II a été effectuée à l'aide du spectromètre Fabry-Perot photoélectrique. On en déduit la valeur du moment magnétique nucléaire du plutonium 239, soit $+0{,}27 \pm 0{,}06$ magnétons nucléaires.

1. Le moment magnétique nucléaire du plutonium a été mesuré en 1954 par Bleaney, LLewellyn, Pryce et Hall ([1]) qui utilisaient la méthode de résonance paramagnétique. Ces auteurs ont trouvé la valeur $0{,}4 \pm 0{,}2$ magnétons nucléaires (M. N.); leur méthode ne permettait pas de préciser le signe.

D'autre part, Hubbs, Marrus, Nierenberg et Worcester ([2]) ont déterminé, plus récemment, par résonance magnétique, la séparation hyperfine du niveau $^7F_1$, appartenant au multiplet fondamental du plutonium neutre. Ils en ont déduit une valeur du moment magnétique nucléaire du plutonium 239 : 0,021 M.N., également au signe près. L'écart entre ces deux résultats est tel que, de l'avis même de ces auteurs ([2]), toute autre méthode permettant une détermination de ce moment magnétique nucléaire apparaissait comme étant des plus souhaitables.

2. La mesure précise de la structure hyperfine de certaines raies du plutonium II constitue une de ces méthodes. L'appareil utilisé pour effectuer ces mesures est le spectromètre Fabry-Perot photoélectrique ([3]), ([4]), ([5]), avec comme source, une lampe à cathode creuse contenant du plutonium métallique et refroidie dans l'azote liquide.

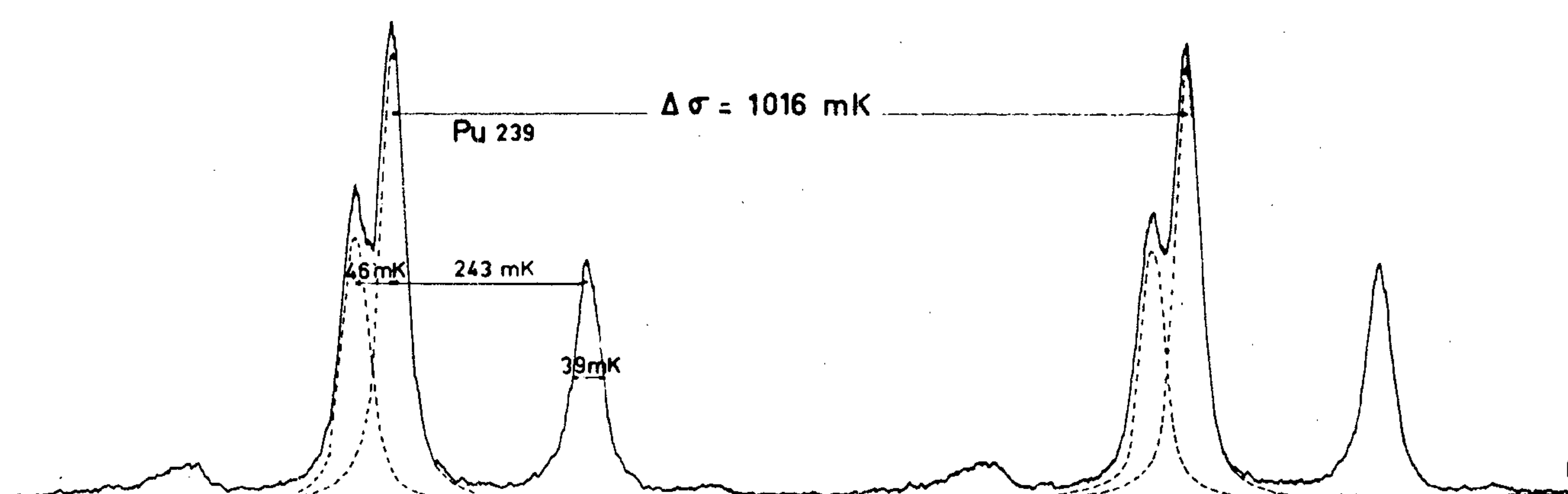
3. Mc Nally et Griffin ([6]) ont déterminé l'énergie d'un certain nombre de niveaux du plutonium II et les valeurs de J correspondantes; leurs résultats s'interprètent avec la configuration de base $5f^6 7s$ qui donne naissance aux multiplets $^8F_{1/2-13/2}$ et $^6F_{1/2-11/2}$.

On peut admettre, hypothèse justifiée par les résultats de Hubbs et al. ([2]), que la contribution des électrons $5f$ à la séparation hyperfine reste négligeable ; pour les niveaux appartenant à la configuration $5f^6 7s$ l'électron $7s$ est donc le seul responsable de la structure hyperfine. Si l'on appelle a_{7s} le facteur d'intervalle individuel de l'électron $7s$, $A(^8F_{1/2})$ et $A(^6F_{1/2})$ les facteurs d'intervalle respectifs des niveaux $^8F_{1/2}$ et $^6F_{1/2}$, on a alors, quel que soit le mode de couplage des électrons optiques :

$$A(^8F_{1/2}) + A(^6F_{1/2}) = \frac{2}{3} a_{7s}.$$

Il suffit donc de déterminer les facteurs d'intervalle $A(^8F_{1/2})$ et $A(^6F_{1/2})$ pour obtenir la valeur du moment magnétique nucléaire, grâce à la relation de Goudsmit-Fermi-Segré.

4. La raie $\lambda = 4\,536{,}1$ Å$({}^8F_{1/2} - 22\,038{,}8_{1/2})$ [7] permet de mesurer le facteur d'intervalle $A({}^8F_{1/2})$. La figure 1 en représente un enregistrement. Cette raie comporte trois composantes A, B, C, dont les intensités relatives théoriques sont respectivement 1, 2, 1, (la transition $F = 0 \rightarrow F = 0$ étant interdite). Les intensités mesurées sont en bon accord avec les données théoriques, comme le montre l'enregistrement (*fig.* 1). Seuls deux schémas de niveaux



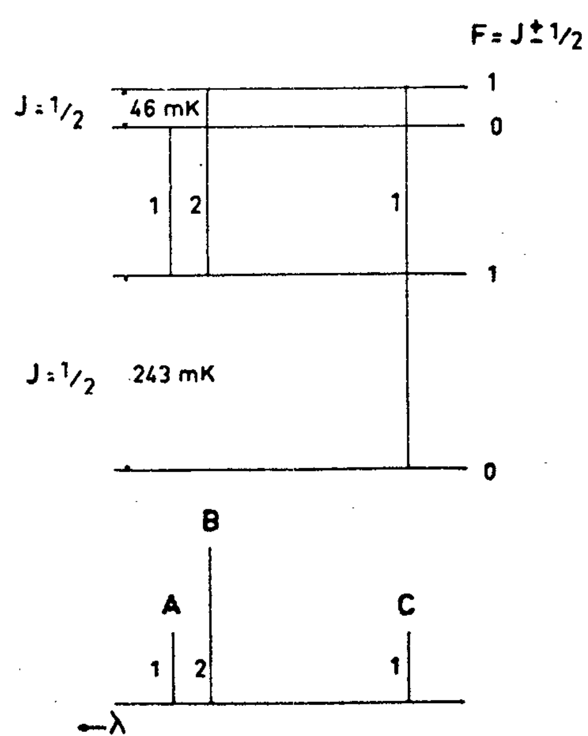


fig 2

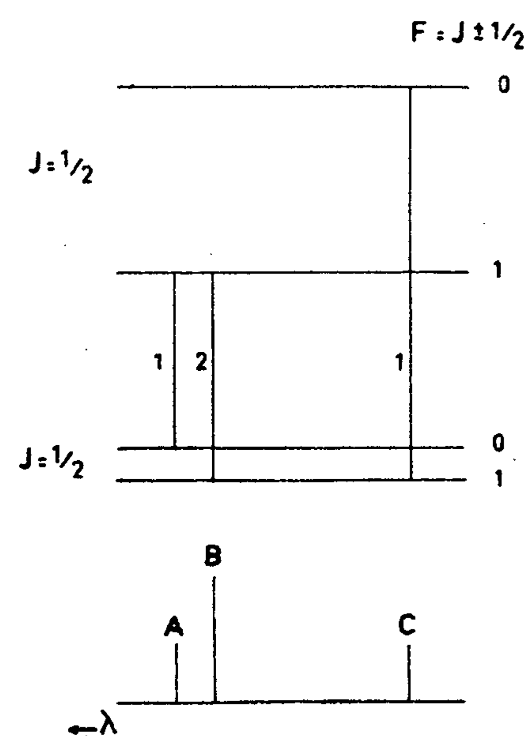


fig. 3

(*fig.* 2 et 3) permettent de rendre compte de la figure observée. Mais, comme la séparation la plus large ne peut être attribuée qu'à la configuration $5f^6 7s$, seul reste valable le schéma de la figure 2. La séparation hyperfine du niveau ${}^8F_{1/2}$ est égale à la différence des nombres d'onde des deux composantes B et C soit

$$\sigma_C - \sigma_B = 243\,\text{mK} \pm 2\,\text{mK},$$

ce qui conduit au facteur d'intervalle :

$$A({}^8F_{1/2}) = 243\,\text{mK} \pm 2\,\text{mK}.$$

L'étude de la raie $\lambda = 4\,657{,}4$ Å$({}^6F_{1/2} - 24\,700{,}7_{1/2})$, dont l'enregistrement ne présente qu'une seule composante légèrement élargie permet, d'autre part,

d'affirmer que la séparation du niveau $^6F_{1/2}$ est inférieure en valeur absolue à 10 mK. Le facteur d'intervalle $A(^6F_{1/2})$ apparaît donc compris entre -10 et $+10$ mK; par conséquent $a_{7s} = 364 \pm 18$ mK et d'après la formule de Goudsmit-Fermi-Segré : le moment magnétique μ_I est égal à

$$\mu_I(^{239}\mathrm{Pu}) = \frac{3}{8}\,\frac{\dfrac{m_p}{m}}{R_\infty \alpha^2}\,\frac{a_{7s}n_a^3 \mathrm{I}}{ZZ_a^2\left(1-\dfrac{d\sigma}{dn}\right)}\,\frac{1}{F_r(j,Z)}\,\frac{1}{(1-\delta)(1-\varepsilon)},$$

avec

$$\mathrm{I} = \frac{1}{2}; \qquad Fr(j, Z) = Fr\left(\frac{1}{2}, 94\right) = 3{,}66; \qquad (1-\delta)(1-\varepsilon) \simeq 0{,}75 \quad (^8).$$

Bien que la classification du spectre du plutonium II ne soit pas très avancée, on peut admettre un potentiel d'ionisation de l'ordre de 10 V, ce qui donne pour n_a^3 une valeur de l'ordre de 13 ± 3. En supposant $d\sigma/dn = 0$, il vient alors

$$\mu_I(^{239}\mathrm{Pu}) = +0{,}27 \text{ M. N.} \pm 0{,}06 \text{ M. N.}$$

De plus, la disposition des composantes hyperfines, nous permet d'affirmer que le moment magnétique nucléaire est positif. La valeur trouvée est dans le domaine d'erreur de Bleaney et de ses collaborateurs, mais en désaccord total avec la valeur de Hubbs et al. Cette valeur devra être à nouveau précisée, lorsque le spectre du plutonium sera mieux classé, les approximations faites ($n_a^3 \simeq 13$, $d\sigma/dn = 0$) ne devant pas introduire une erreur supérieure à 20 %.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) B. Bleaney, P. M. Llewellyn, M. H. L. Pryce et G. R. Hall, *Phil. Mag.*, 45, 1954, p. 991.

(2) J. C. Hubbs, R. R. Marrus, W. A. Nierenberg et J. L. Worcester, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 390.

(3) P. Jacquinot et Ch. Dufour, *J. Recherches C. N. R. S.*, 6, 1948, p. 91.

(4) J. Brochard, R. Chabbal, H. Chantrel et P. Jacquinot, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 433.

(5) J. Blaise, *Ann. Phys.*, 3, 1958, p. 1019.

(6) J. R. Mc Nally. Jr et P. M. Griffin, *J. Opt. Soc. Amer.*, 49, 1959, p. 162.

(7) M. Vandenberg et P. F. A. Klinkenberg, *Physica*, 20, 1954, p. 474.

(8) H. Kopfermann, *Kernmomente. Akademische Verlagsgesellschaft*, Frankfurt-am-Main, 1956, p. 117.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S.*,
1, *place A.-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise*
et Commissariat à l'Énergie atomique C. E. N., Saclay, Seine-et-Oise.)

SPECTROSCOPIE. — *Étude du spectre de diffusion du nickel carbonyle à l'état liquide et en solution.* Note (*) de M. **Michaël Bigorgne**, transmise par M. Auguste Rousset.

Le spectre de diffusion du nickel carbonyle, examiné à l'état de liquide surfondu à — 28° et en solution dans le pentane à — 55°, présente, en dehors des bandes déjà connues, trois nouvelles bandes dont les attributions sont discutées. De plus, le spectre de la solution laisse apparaître les deux composantes attendues de la bande très large 79 cm^{-1}.

Le spectre de diffusion du nickel carbonyle liquide a été étudié, en 1934, par Duncan et Murray ([1]) et, en 1948, par Crawford et Horwitz ([2]).

Nous avons examiné à nouveau cette substance prise sous deux états différents :

1. à l'état surfondu, la température étant maintenue à — 28° C ± 1°, de manière à réduire l'agitation moléculaire; par ce procédé, le fond continu observé est presque nul; les temps de pose ont varié de 0,5 à 9 h;

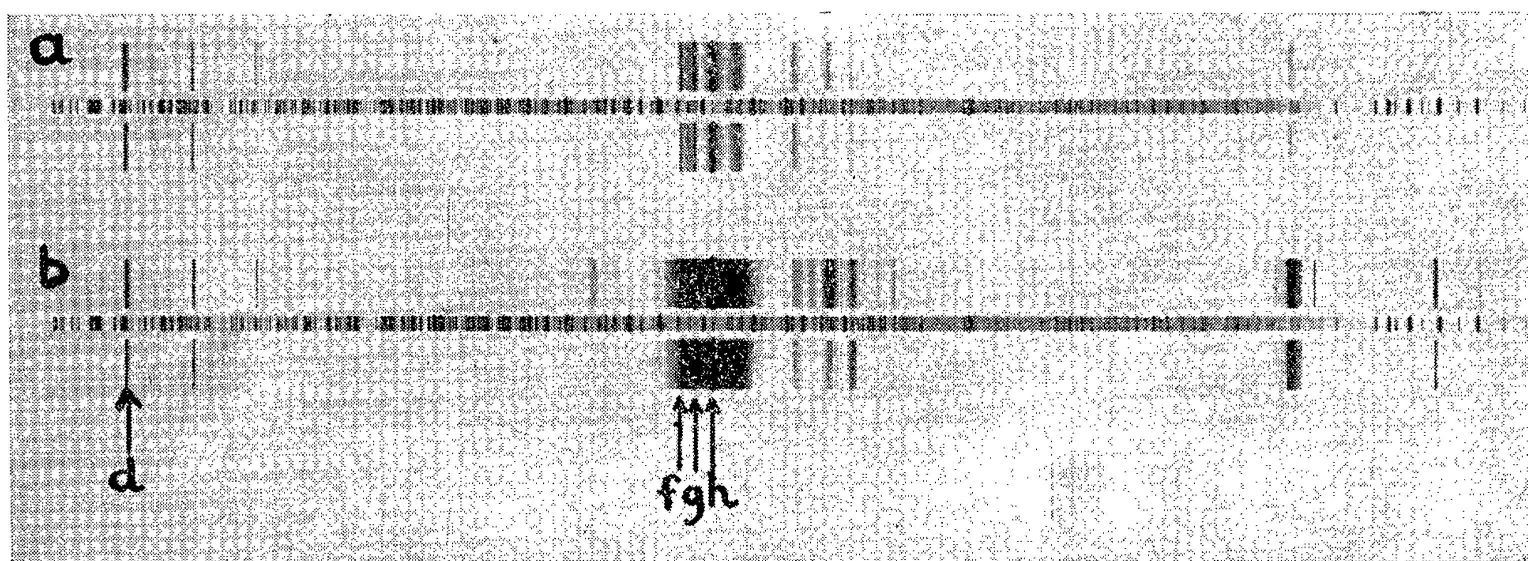


Fig. 1. — Spectre Raman de $Ni(CO)_4$ liquide.
a. Pose 0,5 h, radiation *d* non filtrée;
b. Pose 9 h, radiation *d* filtrée.

2. à l'état de solution à 20 % dans le pentane, à la température de — 55° C environ.

La source de lumière utilisée est l'arc au mercure, dont les raies excitatrices sont notées : *d* 24 705 cm^{-1}, *f* 23 039 cm^{-1}, *g* 22 995 cm^{-1}, *h* 22 938 cm^{-1}. Certains spectres ont été pris avec un filtre absorbant, la raie *d*.

Sur le spectre *b* (*fig.* 1) on distingue successivement à partir de la bande positive (*h*) 462 cm^{-1} : 462 (*h*), 382 (*h*), 79 (*f*), 79 (*g*); 79 (*h*), 2 001 (*d*), 2 038 (*d*), 383 (*g*), 383 (*h*), 420 (*h*), 463 (*h*), 545 (*h*), 600 (*h*), 2 000 (*f*), 2 041 (*f*), 2 039 (*g*), 2 001 (*h*), 2 039 (*h*), 2127 (*h*). De plus, sur le spectre *a*, on distingue la bande très fine 2127 (*d*).

Sur aucun des spectres fournis par le nickel carbonyle liquide, il n'a

été possible de déterminer de façon certaine le dédoublement de la bande très large 79 cm^{-1}.

Ce dédoublement a été obtenu sur les spectres provenant de la solution de nickel carbonyle dans le pentane, en utilisant une plaque photographique à grain très fin et des temps de pose variant de 0,5 à 20 h (microphotogramme de la figure 2).

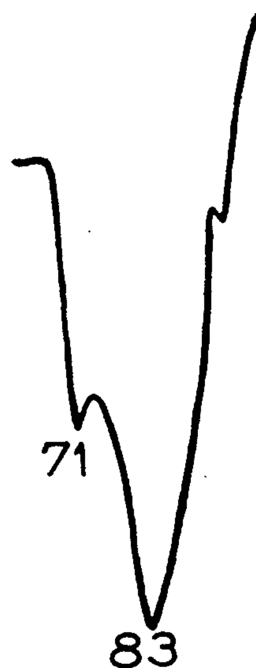


Fig. 2.

Le tableau suivant permet de comparer, pour le nickel carbonyle liquide et en solution, les nombres d'onde Raman, les intensités relatives, l'état de polarisation (P, fortement polarisée; p, partiellement polarisée; d, dépolarisée), et l'aspect des bandes.

TABLEAU I.

Spectre Raman de $Ni(CO)_4$.

$Ni(CO)_4$ liquide.		$Ni(CO)_4$ en solution.		Attributions.
79 ± 2	TF d large	71 ± 1	TF d	$\nu_5(\nu_3)$
		83 ± 1	TF d	$\nu_3(\nu_5)$
383 ± 1	TF P	383 ± 1	TF P	ν_1
420 ± 1	tf d	419 ± 1	tf	ν_6
462 ± 1	F d large	464 ± 2	F d large	ν_4
545 ± 1	f p	550 ± 1	f	
600 ± 1	f p	599 ± 1		$2\nu_9$
2 001 ± 1	f d fine	2 004 ± 1	f d fine	$\nu_{C\,12-O}(E)$
2 039 ± 1	TF d large	2 045 ± 1	TF d large	ν_8
2 127 ± 0,5	m P fine	2 127,5 ± 0,5	m P fine	ν_2

Trois nouvelles bandes Raman ont été mises ici en évidence dans le liquide et en solution; pour le liquide, ce sont : 420 cm^{-1} (infrarouge gaz, 422 ± 1); 545 cm^{-1} (infrarouge gaz, 539); 2 001 cm^{-1} (infrarouge gaz, 2 018); l'autre résultat nouveau est le dédoublement de la bande large 79 cm^{-1}.

Les attributions des bandes 383, 420, 462, 600 et 2 039 cm^{-1} sont assurément : ν_1[2], ν_6[3,4], ν_4[2,6], $2\nu_9$[5,6], ν_8[2].

Les bandes 71 et 83 cm^{-1} doivent être attribuées à ν_3 et ν_5, 2127 cm^{-1} à ν_2 [6, 7].

Jones [6] a proposé d'attribuer la bande 462 cm^{-1}, active en Raman et en infrarouge, aux deux vibrations ν_4 et ν_7, admettant ainsi que la bande 545 cm^{-1} est une bande de combinaison $\nu_4 + \nu_3$ (ν_5). Cette bande est polarisée en diffusion, ce qui favorise une telle attribution : $\nu_4 + \nu_3$ (ν_5), ou $\nu_1 + 2\nu_3$ ($2\nu_5$) ces deux combinaisons contenant une composante de symétrie A_1.

Enfin la bande fine et dépolarisée 2 001 cm^{-1}, qu'on observe avec le liquide, semble bien avoir la même origine que la bande 2 018 cm^{-1} observée sur les spectres Raman [8] et infrarouges de Ni $(CO)_4$ gazeux. Jones [3] l'attribue à la vibration (A_1) C^{13}—O de la molécule Ni(C^{13}O) $(C^{12}O)_3$.

L'écart de 17 cm^{-1}, observé pour cette bande entre liquide et gaz, est le même que celui présenté entre liquide et gaz par la vibration dégénérée C—O des molécules Ni $(CO)_3L$ [8]. On peut prévoir aussi que la bande de vibration dégénérée C^{12}—O de la molécule Ni(C^{13}O) $(C^{12}O)_3$ est une bande très intense. Ces observations, jointes à celle de l'état de polarisation de la bande 2 001 cm^{-1}, suggèrent que cette bande est due à la vibration (E) C^{12}—O de Ni (C^{13}O) $(C^{12}O)_3$.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) DUNCAN et MURRAY, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 636.
(2) CRAWFORD et HORWITZ, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 147.
(3) JONES, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 2448.
(4) BIGORGNE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1685.
(5) BIGORGNE, *J. inorg. nucl. Chem.*, 8, 1958, p. 113.
(6) JONES, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 1215.
(7) BIGORGNE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3484.
(8) Ces résultats feront l'objet d'une publication ultérieure. L désigne un substituant (ligand).

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.*)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Nouvelles mesures du facteur de dépolarisation de la diffusion Rayleigh dans les vapeurs.* Note de M. **André Massoulier**, transmise par M. Auguste Rousset.

Un montage particulièrement adapté à la mesure des faibles facteurs de dépolarisation dans les milieux faiblement diffusants (gaz et vapeurs) nous a conduit à des valeurs sensiblement plus faibles que celles obtenues jusqu'à présent. Dans de nombreux cas on peut prévoir une diminution importante dans la variation de l'anisotropie moléculaire quand on passe du liquide à la vapeur.

1. On sait que la seule mesure du facteur de dépolarisation de la lumière diffusée par un gaz (effet Rayleigh) conduit à la valeur de l'anisotropie moléculaire tandis qu'on peut définir et calculer une anisotropie moléculaire à l'état condensé (liquide ou solution) à partir du facteur de dépolarisation et de l'intensité diffusée (1).

Les valeurs habituellement admises pour le facteur de dépolarisation dans les vapeurs et pour la constante de Lord Rayleigh des liquides étalons (éther, benzène) conduisent à des anisotropies moléculaires à l'état de vapeur supérieures à celles à l'état liquide.

Cependant les résultats des mesures du facteur de dépolarisation dans les vapeurs, obtenus pour la plupart entre 1918 et 1927, par un petit nombre d'expérimentateurs sont assez dispersées (1). De nouvelles mesures sur les gaz et sur quelques vapeurs (2) ont été effectuées entre 1929 et 1937. Certaines et principalement celles de H. Volkmann (3) et de A. Rousset (4) sur les gaz ont conduit à des valeurs notablement plus faibles. Comme les mesures sur les vapeurs étaient vraisemblablement affectées des mêmes erreurs, il paraissait probable que les valeurs admises pour les anisotropies moléculaires à l'état gazeux étaient trop grandes. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de reprendre ces mesures : l'emploi de sources de grande brillance et la méthode photographique nous permettaient d'espérer des résultats plus précis que la méthode visuelle à partir de la lumière du Soleil, employée pour la plupart des mesures anciennes.

2. *Montage.* — L'appareil que nous avons réalisé est classique par sa disposition générale. Le dispositif d'illumination comprend une lampe à vapeur de mercure à très haute pression (Philips SP 500) et un train de lentilles qui permet de projeter l'image de l'arc, d'abord sur une fente intermédiaire, puis dans la vapeur. On peut opérer en lumière naturelle ou polarisée et faire varier la convergence du faisceau incident. La lumière diffusée dans une direction moyenne perpendiculaire à l'axe du faisceau incident (et à la direction de la vibration lorsqu'on opère en lumière polarisée) est analysée par un dispositif de Cornu (wollaston en quartz et glazebrook monté sur un cercle gradué) qui précède la chambre photographique. Le tube en croix classique est en verre; il est fermé par des disques plans,

exempts de biréfringence et non soudés; il est immergé dans l'eau d'une cuve métallique de 15 l de capacité. La température de l'eau est réglée par un thermostat.

La vapeur est obtenue par distillation du liquide pur et sec; elle pénètre dans le tube après filtration pour éliminer la plupart des poussières qu'elle entraîne; enfin grâce à un séjour prolongé à température bien constante, les poussières résiduelles se déposent au fond du tube.

Nous nous sommes efforcés de réduire les multiples causes d'erreurs qui presque toutes tendent à augmenter la dépolarisation apparente. A la valeur brute, calculée à partir de l'orientation du glazebrook qui réalise l'égalité des noircissements des images photographiques, on applique un certain nombre de corrections pour tenir compte de la convergence du faisceau incident, de la longueur utile de la source et du volume diffusant, de la divergence du faisceau diffusé. En supposant exactement faite la correction de convergence et en disposant d'un nombre suffisant de mesures pour éliminer une éventuelle irrégularité locale excessive de la plaque photographique, la précision qu'on peut attendre est de l'ordre de

$$(1) \quad \begin{cases} \delta\rho = \pm\ 2.10^{-4} \pm 3,5.10^{-2}\rho & \text{(en lumière naturelle),} \\ \delta\rho_0 = \pm 10^{-4} \pm 3.10^{-2}\rho_0 & \text{(en lumière polarisée);} \end{cases}$$

où ρ et ρ_0 sont les valeurs brutes du facteur de dépolarisation dans chacun des cas expérimentaux.

Comme $\rho \simeq 2\rho_0$, il semble, d'après les formules (1), qu'il n'y ait guère d'intérêt à éclairer la vapeur en lumière polarisée. En fait, l'emploi de la lumière polarisée est très intéressant lorsque ρ et le produit $R\rho$ (R, constante de Lord Rayleigh) sont faibles car, d'une part, les corrections de convergence sont plus sûres en lumière polarisée et surtout le fond sur lequel se détachent les images du volume diffusant est beaucoup plus faible. Par contre, la durée des poses est plus que doublée.

3. *Résultats expérimentaux.* — Quelques valeurs expérimentales de 100 ρ sont reportées dans le tableau ci-dessous; elles sont relatives au benzène, à l'acétone, au propanol-*n* et au butanol-*n*.

	Benzène.	Acétone.	Propanol-*n*.	Butanol-*n*.
Température (°C)	95	80	95	95
Pression	1 atm	1 atm	400 mm Hg	100 mm Hg
100 ρ	3,8 ± 0,1	1,18 ± 0,08	0,35 ± 0,08	0,70 ± 0,08
Valeurs anciennes	de 4,2 à 6,8	de 1,6 à 1,8	1,2	1,62

La vapeur n'est pas saturante; on évite toute fluorescence en supprimant les radiations violettes et ultraviolettes du faisceau incident au moyen d'une cuve contenant une solution de nitrite de sodium.

On voit que nos valeurs sont bien plus faibles que celles publiées jusqu'à présent. Si l'on fait le rapport de la plus faible des valeurs anciennes à notre valeur expérimentale, on trouve : 1,10 pour le benzène, 1,35 pour

l'acétone, 2,3 pour le butanol et 3,1 pour le propanol. Ce rapport augmente avec la difficulté de la mesure qui s'accroît elle-même lorsque ρ et $R\rho$ diminuent. Une expérience sur le sulfure de carbone nous a donné $100\,\rho = 14,1 \pm 0,3$, valeur en bon accord avec les résultats antérieurs : la mesure ne présente, en effet, aucune difficulté en raison des valeurs relativement élevées de R et de ρ.

4. *Conclusion.* — Ainsi, à partir de nos mesures de ρ on calculerait des anisotropies moléculaires à l'état gazeux beaucoup plus faibles que celles adoptées jusqu'ici. Par contre, les valeurs anciennes des anisotropies moléculaires relatives à l'état liquide, qui varient comme le produit $R\rho$ (5), doivent être multipliées par 1,5 si l'on adopte les nouvelles valeurs des constantes de Lord Rayleigh des liquides étalons (6). On peut prévoir qu'en règle générale l'écart, entre l'anisotropie du gaz et celle du liquide va considérablement diminuer et même s'inverser dans certains cas.

(1) J. Cabannes, *La diffusion moléculaire de la lumière*, Les Presses Universitaires, Paris, 1929.

(2) S. Bhagavantam, *Scattering of Light and the Raman effect*, Chemical Publishing Company Inc. Brooklyn, New York, 1942.

(3) H. Volkmann, *Ann. Phyzik*, 24, 1935, p. 457.

(4) A. Rousset, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1725.

(5) En raison des valeurs usuelles de ρ et de R des liquides, il n'y a pas à craindre que les mesures du facteur de dépolarisation y soient entachées d'erreurs relatives aussi importantes que dans le cas des gaz et des vapeurs.

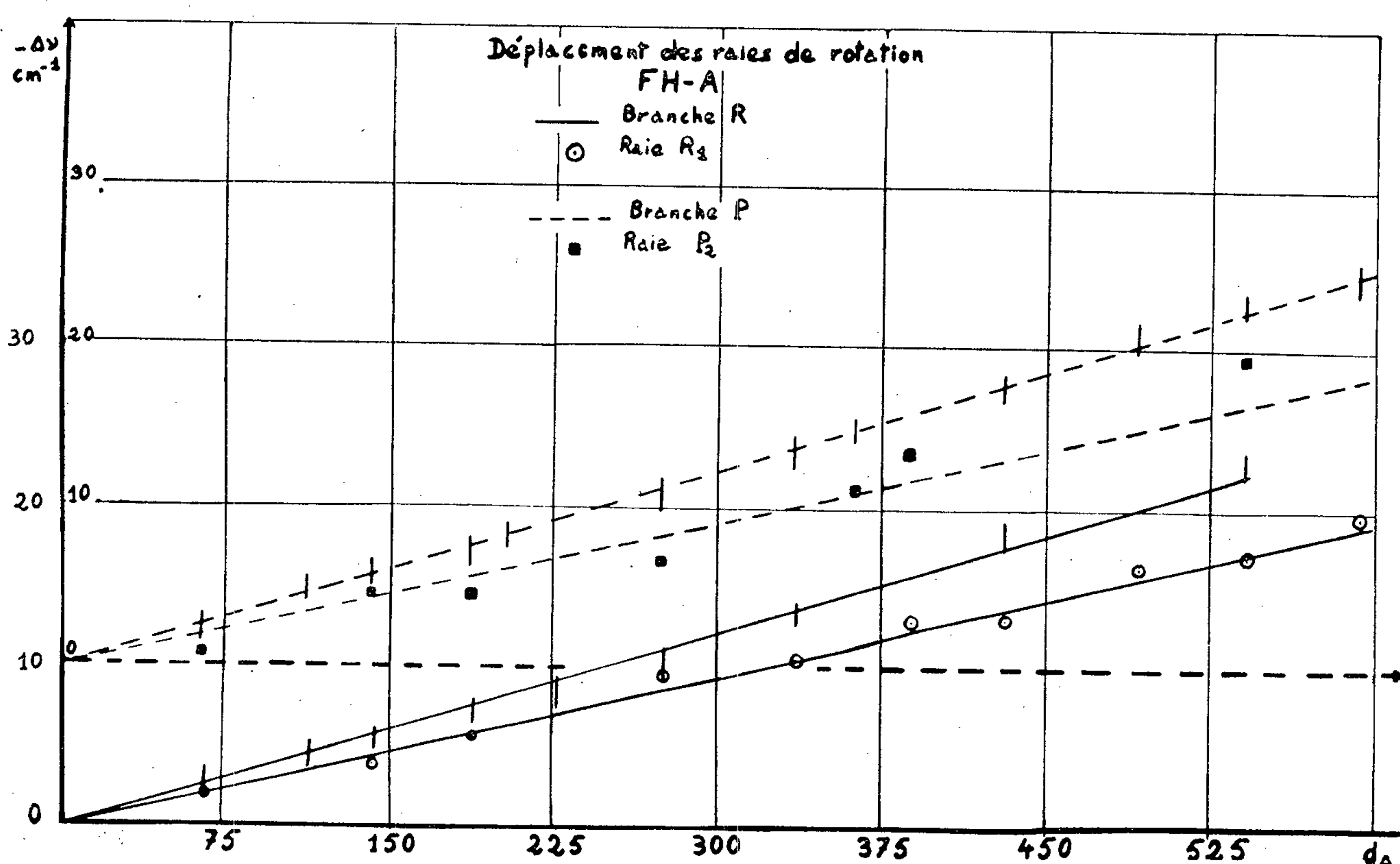
(6) C. I. Carr et B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1616; B. Chollot et G. Morlot, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 515.

(*Laboratoire d'Optique moléculaire, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Perturbation des raies de la bande de vibration-rotation du gaz fluorhydrique en présence de gaz rares comprimés.* Note (*) de MM. **Boris Oksengorn** et **Boris Vodar**, transmise par M. Jean Lecomte.

On donne quelques résultats expérimentaux sur les déplacements des raies du spectre de vibration-rotation de l'acide fluorhydrique perturbé par des gaz rares, et on les compare à ceux donnés par une théorie récente basée sur un calcul statistique de perturbation.

Dans une Note précédente ([1]), on avait présenté des résultats sur la perturbation par les gaz rares de la branche Q induite de la molécule FH. Au cours de ces mesures, il a été possible aussi d'observer la perturbation des raies de rotation des branches P et R qui varie selon la raie considérée. Le présent



travail ne contient que les résultats des déplacements des raies de rotation, parce que le pouvoir de résolution modéré de notre spectromètre Perkin Elmer modèle 21 ne permet pas une séparation suffisante pour l'analyse correcte des élargissements. Avec l'argon, nous avons pu mesurer les déplacements jusqu'à la pression de 1 300 kg/cm², à laquelle la structure de rotation est encore visible; par contre, avec le xénon et le krypton, l'élargissement des raies est si important que les mesures n'ont pu être faites que jusqu'à 100 kg/cm².

La figure 1 donne les déplacements observés à 20°C pour un certain nombre de raies des branches P et R, en fonction de la densité relative de l'argon. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par ailleurs dans notre Laboratoire par Vu ([2]). Plusieurs remarques s'imposent : 1° les déplacements

dans les deux branches ont lieu vers les grandes longueurs d'onde, sauf pour la raie R_0 (non indiquée sur la figure), qui se déplace légérement vers les grandes fréquences; 2° tous les déplacements observés sont linéaires, en fonction de la densité relative du gaz compresseur dans un domaine de pression, qui s'étend pratiquement jusqu'à la limite atteinte dans ces expériences; 3° les déplacements des différentes raies d'une même branche ne sont pas identiques; il y a un accroissement des déplacements avec le nombre quantique de rotation J, et il semble exister une limite supérieure pour ces déplacements, quand J devient très grand. Dans la figure 1, les différents traits verticaux représentent l'ensemble des déplacements observés pour chaque pression de gaz perturbateur, l'extrémité supérieure du trait correspondant à la valeur de J la plus élevée. Malheureusement nos mesures ne sont pas assez précises pour suivre quantitativement le déplacement en fonction du nombre quantique J; mais cette observation a été faite récemment à basse pression pour le premier harmonique de ClH perturbé par l'argon ([3]), ([4]), ainsi que pour FH en présence de divers gaz étrangers ([5]); 4° les déplacements sont à peu près du même ordre de grandeur et de même sens pour les branches P et R. Les mêmes remarques peuvent être faites dans le cas de la perturbation par le krypton et le xénon; dans le tableau I, nous avons porté l'ensemble des résultats : les déplacements sont connus avec une précision de l'ordre de 5 à 10 %.

TABLEAU I.

$\dfrac{\nu_0 - \nu}{\Delta d_A}$ en cm^{-1}/Am^{-1}.

FH-A.				FH-Kr.				FH-Xe.			
Branche R.		Branche P.		Branche R.		Branche P.		Branche R.		Branche P.	
R_0	$-\varepsilon$	P_1	0,04	R_0	$-\varepsilon$	P_1	(*)	R_0	$-\varepsilon$	P_1	(*)
R_1	0,03	P_2	0,03	R_1	0,075	P_2	0,075	R_1	0,09	P_2	0,055
$R_2 \ldots R_5$	0,04	$P_3 \ldots P_5$	0,04	$R_2 \ldots R_5$	0,10	$P_3 \ldots P_5$	0,10	$R_2 \ldots R_5$	0,11	$P_3 \ldots P_5$	0,095

(*) Observation imprécise.

Ces résultats peuvent être discutés à l'aide des formules suivantes obtenues à partir d'un calcul de perturbation ([6]); pour la fréquence fondamentale d'une molécule diatomique on a :

branche R :

$$(\Delta\nu)_{J \to J'} = -\frac{a_1^0}{3h}\left[1 - \frac{4J(J+1)+5}{(2J+1)(2J+5)}\right] - \frac{1}{16\pi^2 m\nu}(2a_1^{II} + \gamma a_1^{I}) \times \left[\frac{1}{3} - \frac{4J(J+1)+5}{(2J+1)(2J+5)}\right] + \frac{1}{8\pi^2 m\nu}\left(a_0^{II} + \gamma\frac{a_a^{I}}{2}\right) \quad (s^{-1});$$

branche P :

$$(\Delta\nu)_{J' \to J} = \frac{a_1^0}{3h}\left[1 - \frac{4J(J+1)+5}{(2J+1)(2J+5)}\right] - \frac{1}{16\pi^2 m\nu}(2a_1^{II} + \gamma a_1^{I}) \times \left[-1 + \frac{4J(J+1)+5}{3(2J+1)(2J+5)}\right] + \frac{1}{8\pi^2 m\nu}\left(a_0^{II} + \gamma\frac{a_0^{I}}{2}\right) \quad (s^{-1}).$$

Les grandeurs a_1^0, a_0^{I}, a_0^{II}, a_1^{I}, a_1^{II}, représentent les coefficients du développement en série de Fourier de l'énergie d'interaction et de ses dérivées première et seconde, par rapport à la distance internucléaire de la molécule active. Le nombre quantique de rotation J, dans ces formules, représente le plus petit pour une transition donnée. Le calcul correspond à la perturbation de la molécule active par un perturbateur située à une distance R (choc binaire), les coefficients ci-dessus étant fonction de cette distance.

Dans les deux expressions précédentes, les premiers termes correpondent à la perturbation d'un rotateur rigide; ces termes, égaux en valeur absolue, sont de signe contraire et tendent vers zéro quand J devient très grand, ce qui veut dire que la perturbation devient négligeable, lorsque l'énergie du rotateur rigide est très grande. Les troisièmes termes apparaîssent identiques et représentent le déplacement global de la fréquence de vibration pure. Ainsi les résultats expérimentaux de ce travail et des références ([3]) et ([4]), qui ne conduisent pas à un déplacement symétrique, ne peuvent pas être expliqués à l'aide d'un modèle de rotateur rigide. Par contre, les deuxièmes termes des formules ci-dessus, qui sont de même signe et tendent vers une valeur finie lorsque J augmente, offrent la possibilité d'une interprétation de l'allure des phénomènes observés. Ces termes correspondent à un mode particulier d'interaction vibration-rotation sous l'effet du potentiel perturbateur, dont l'action sur la fréquence de vibration dépend de l'orientation de la molécule active.

Il est intéressant de noter que l'effet indirect, dû à l'interaction vibration-rotation, se manifeste si clairement dans les perturbations observées. La démonstration des formules ci-dessus, ainsi qu'une estimation des coefficients qui y figurent, seront données dans une prochaine publication.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

([1]) B. Oksengorn, F. Schüller et B. Vodar, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1016.

([2]) H. Vu, *Thèse*, Paris, 1960; *J. Rech. C. N. R. S.* (sous presse).

([3]) D. H. Rank, W. B. Birtley, T. P. Eastman et T. A. Wiggins, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 296 et 298.

([4]) S. Kimel, M. A. Hirshfeld et J. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 81; 32, 1960, p. 297.

([5]) D. F. Smith, *Symp. on Molec. Struct. and Spectr.*, juin 1956, Ohio State Univ. Columbus.

([6]) F. Schuller et B. Oksengorn, *Comptes rendus*, 251, 1960 (à paraître).

(*C. N. R. S., Laboratoire des Hautes-Pressions, Bellevue, Seine-et-Oise*).

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Absorption infrarouge de composés acétyléniques. Étude comparative des alcynes-1 et des deutéro-1 alcynes-1.* Note de MM. **René Romanet** et **Bruno Wojtkowiak**, transmise par M. Jean Lecomte.

Nous avons étudié l'effet de la substitution par du deutérium de l'hydrogène-1 de quatre alcynes-1 sur les vibrations ν (CC—H), δ (CC—H) et ν (C≡C) en solution étendue dans CCl_4 et sur les vibrations ν (CC—H) et ν (C≡C) à l'état vapeur. Toutes les mesures ont été faites à la température de 22°,5.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I en ce qui concerne les maximums d'absorption. A l'état vapeur, on observe pour ν (CC—H) et ν (CC—D) un maximum flanqué de deux autres maximums à des nombres d'onde légèrement inférieurs et correspondant sans doute à des transitions « chaudes ». A partir de l'heptyne, ces deux maximums ne sont pas résolus par le spectromètre.

La valeur théorique du rapport $(\nu_H)_{max}/(\nu_D)_{max}$ pour un vibrateur harmonique, indépendant dans un édifice moléculaire, est donnée par la relation

$$\frac{(\nu_H)_{max}}{(\nu_D)_{max}} = \sqrt{\frac{\mu_D}{\mu_H}} \qquad (\mu, \text{ masse réduite}),$$

soit, pour le couple de vibrateurs C—H et C—D :

1,363 en considérant seulement la masse de l'atome de C;

1,407 en considérant la masse du groupement R—CC (résultat numérique pour l'octyne).

Dans le cas présent, nous obtenons pour les rapports

$$\frac{\nu(\text{CC—H})}{\nu(\text{CC—D})} \quad \text{et} \quad \frac{\delta(\text{CC—H})}{\delta(\text{CC—D})}$$

des valeurs voisines de 1,275, donc le vibrateur CC—H n'est pas un vibrateur isolé : résultat confirmé par la valeur supérieure à 1 du rapport $\nu\,(C{\equiv}C)_H/\nu\,(C{\equiv}C)_D$.

La comparaison a également porté, pour les solutions dans CCl_4, sur les intensités d'absorption intégrales « vraies », $\mathcal{A}$, définies par

$$\mathcal{A} = 2,303\,\mathrm{K}(\varepsilon_l^a)_{\nu_{max}}\Delta\nu_{\frac{1}{2}}^a,$$

la valeur du coefficient K étant donnée par les tables de Ramsay [1], et sur les intensités d'absorption intégrales « apparentes », $\mathcal{B}$, définies par

$$\mathcal{B} = \frac{2,303}{C_l d}\int A_l^a(\nu)\,d\nu.$$

TABLEAU I.

Position des maximums d'absorption.

Alcynes-1 et D-1 alcynes-1.	ν(CC—H).	ν(CC—D).	$\frac{\nu(CC—H)}{\nu(CC—D)}$.	δ(CC—H).	δ(CC—D).	$\frac{\delta(CC—H)}{\delta(CC—D)}$.	$\nu(C\equiv C)_H$.	$\nu(C\equiv C)_D$.	$\frac{\nu(C\equiv C)_H}{\nu(C\equiv C)_D}$.
			A. *Solutions étendues dans* CCl_4.						
Pentyne....	3 307	2 594	1,275	635	496	1,280	2 105	1 978	1,064
Hexyne.....	3 306	2 593	1,275	636	498	1,277	2 104	1 976	1,065
Heptyne....	3 306	2 593	1,275	636	498	1,277	2 104	1 976	1,065
Octyne.....	3 307	2 593	1,275	637	501	1,272	2 104	1 976	1,065
			B. *État gazeux.*						
Pentyne....	3 331,5	2 612	1,275	–	–	–	2 113	1 984	1,065
	3 324	2 606	1,275	–	–	–	–	–	–
	3 317	2 599	1,276	–	–	–	–	–	–
Hexyne.....	3 330	2 610	1,276	–	–	–	2 113	1 984	1,065
	3 324	2 605	1,276	–	–	–	–	–	–
	3 319,5	2 599,5	1,277	–	–	–	–	–	–
Heptyne....	3 328,5	2 609	1,276	–	–	–	2 112	1 983	1,065
	3 324 (*)	2 604 (*)	1,276	–	–	–	–	–	–
	3 320	2 601	1,276	–	–	–	–	–	–
Octyne.....	3 328	2 608,5	1,275	–	–	–	2 112	1 983	1,065
	3 321	2 602	1,276	–	–	–	–	–	–

Tous les nombres d'onde sont en cm^{-1}.

(*) Épaulement.

TABLEAU II.

Intensités d'absorption intégrales 𝒜 et ℬ.

	$(\varepsilon_l^a)_{\nu_{max}}$ (mole^{-1}.l.cm^{-1}).	$C_l d$ (mole.l^{-1}.cm).	s (cm^{-1}).	$\Delta\nu^a_{\frac{1}{2}}$ (cm^{-1}).	𝒜 (mole^{-1}.l.cm^{-2}).	ℬ (mole^{-1}.l.cm^{-2}).
ν(CC—H).......	191,6	$24,12.10^{-4}$	2,3	9,37	6 410	6 500
ν(CC—D).......	176,3	25,04 »	1,75	6,56	4 130	4 200
$\nu(C\equiv C)_H$........	13,25	562,5 »	8,0	13,75	670	683
$\nu(C\equiv C)_D$........	1,30	814,5 »	4,4	16,00	73,5	74

$$\frac{\mathcal{A}(CC—H)}{\mathcal{A}(CC—D)} = 1,55; \quad \frac{\mathcal{B}(CC—H)}{\mathcal{B}(CC—D)} = 1,55; \quad \frac{\mathcal{A}(C\equiv C)_H}{\mathcal{A}(C\equiv C)_D} = 9,12; \quad \frac{\mathcal{B}(C\equiv C)_H}{\mathcal{B}(C\equiv C)_D} = 9,23.$$

ε_l^a, coefficient molaire d'extinction apparent du vibrateur « libre », c'est-à-dire non engagé dans la formation d'un complexe d'association moléculaire;

C_l, concentration molaire en vibrateur « libre »;

d, épaisseur utile de la cuve déterminée par méthode interférencielle;

s, largeur de fente instrumentale;

$\Delta\nu^a_{\frac{1}{2}}$, largeur de baude apparente à mi-hauteur sur la courbe $A_l^a(\nu)$.

La valeur de l'intégrale est obtenue par planimétrage de la bande d'absorbance $A_l^a(\nu)$.

Les résultats relatifs au cas de l'octyne-1 sont rassemblés dans le tableau II. La concordance entre deux valeurs homologues 𝒜 et ℬ est satisfaisante, ce qui établit la validité des tables de Ramsay pour les vibrateurs considérés dans la présente étude.

Pour un vibrateur isolé, mécaniquement et électriquement harmonique, on doit avoir, en première approximation, une relation du type Teller-Redlich [2], [3] :

$$\frac{\mathcal{A}_H}{\mathcal{B}_D} = \left(\frac{\nu_H}{\nu_D}\right)^2 = \frac{\mu_D}{\mu_H}.$$

Dans le cas présent, le premier rapport est égal à 1,55, le second à 1,63, le troisième à 1,86 (ou 1,98 suivant la masse réduite considérée, *cf.* plus haut). La relation n'est donc pas vérifiée, ce qui confirme la non-indépendance du vibrateur CC—H dans la molécule de carbure acétylénique.

(1) D. RAMSAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 72.
(2) B. CRAWFORD, Jr, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 977.
(3) R. LORD, B. NOLIN et H. STIDHAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1365.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Caen.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Trempes des lacunes dans l'argent.*
Note de M. **Yves Quere**, présentée par M. Francis Perrin.

On peut retenir dans un métal, par trempe, les lacunes qui sont en équilibre à haute température. En mesurant, à basse température, l'augmentation de résistivité $\Delta\rho$ que ces lacunes trempées produit, on vérifie, dans le cas de l'argent, l'équation

$$\Delta\rho = \Delta\rho_0 \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right),$$

où T est la température absolue du métal avant trempe. On détermine alors l'énergie de formation des lacunes :

$$E_f = (1{,}06 \pm 0{,}07)\ \text{eV}, \qquad \Delta\rho_0 = (4.9 \pm 1{,}5).10^{-4}\,\Omega.\text{cm}.$$

On sait qu'un réseau cristallin présente en équilibre thermodynamique une certaine concentration de lacunes de la forme

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right),$$

où c est une concentration atomique, c_0 un facteur dû au changement d'entropie des atomes voisins de la lacune, E_f l'énergie de formation d'une lacune et T la température absolue du réseau.

Dans un métal, la mobilité de ces lacunes est suffisamment faible pour qu'un brusque refroidissement en retienne la plus grande partie en équilibre métastable. Si la concentration de ces lacunes « gelées » est notable — c'est-à-dire si la température du métal juste avant trempe est assez élevée — on peut mettre leur présence en évidence par des mesures de conductibilité électrique à basse température : la résistivité du métal croît. Si l'on admet alors que cette augmentation de résistivité $\Delta\rho$ est proportionnelle à la concentration de lacunes trempées et que la résistivité d'une lacune est pratiquement indépendante de sa température, on doit avoir

$$\Delta\rho = \Delta\rho_0 \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right)$$

et l'on peut, d'expériences de trempe, déduire l'énergie de formation des lacunes E_f et le terme d'entropie $\Delta\rho_0$ [(1) à (4)].

1. Dispositions expérimentales. — Nous avons trempé de l'argent et mesuré les variations de résistivité à la température de l'azote liquide (77° K). Après tréfilage à 2/10e de millimètre de diamètre, l'analyse spectrale révélait (en 10^{-6}) :

$$\text{Cd} < 1, \quad \text{Ca} < 1, \quad \text{Cu} < 1, \quad \text{Fe} = 1, \quad \text{Mg} < 1, \quad \text{Na} < 1.$$

L'appareillage de trempe consiste en un vase Dewar fermé où pénètre une canne coulissante supportant le fil d'argent (*fig.* 1).

Ce fil (Ø = 2/10e mm) a une longueur totale de 12 cm et une longueur

utile (entre prises de potentiel) de 3 cm. Les prises, en argent (Ø = 50 μ) sont soudées par résistance. On chauffe le fil par passage de courant. On le trempe par coupure du courant.

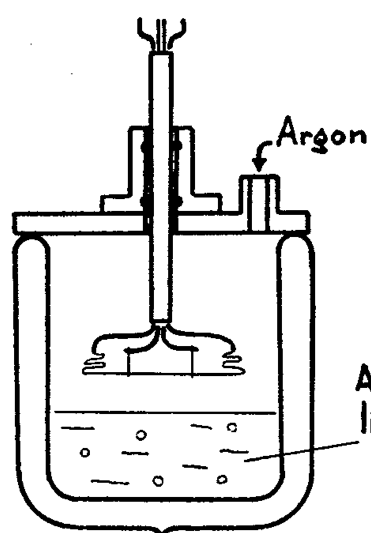


Fig. 1.

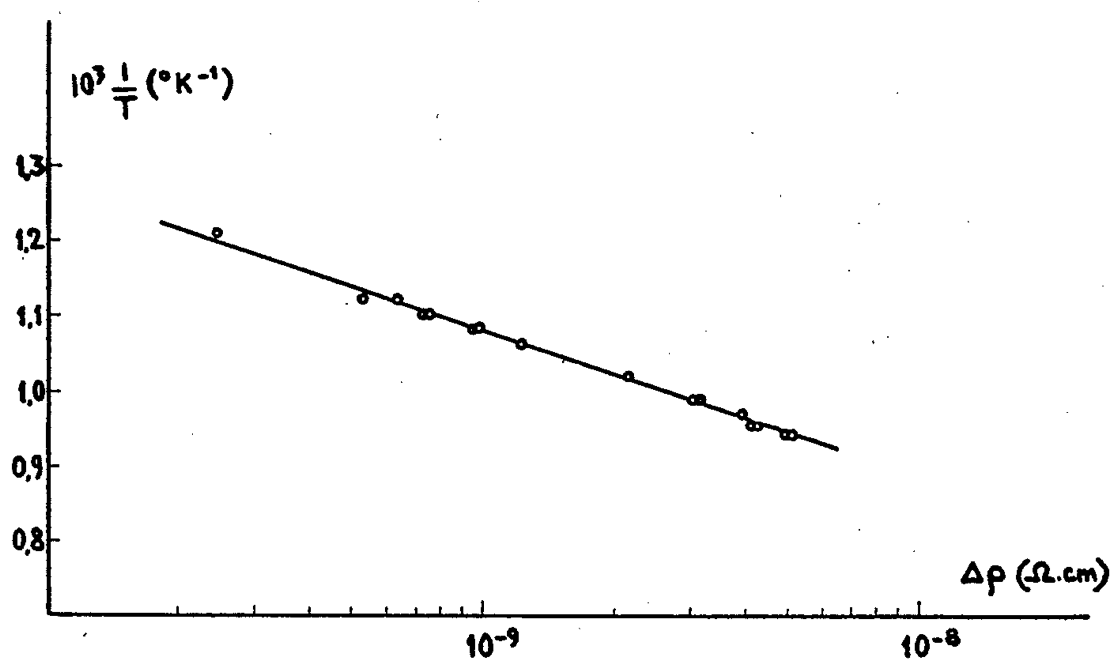


Fig. 3.

Température du fil avant trempe. — Pour connaître la température avant trempe, on mesure la résistance électrique du fil.

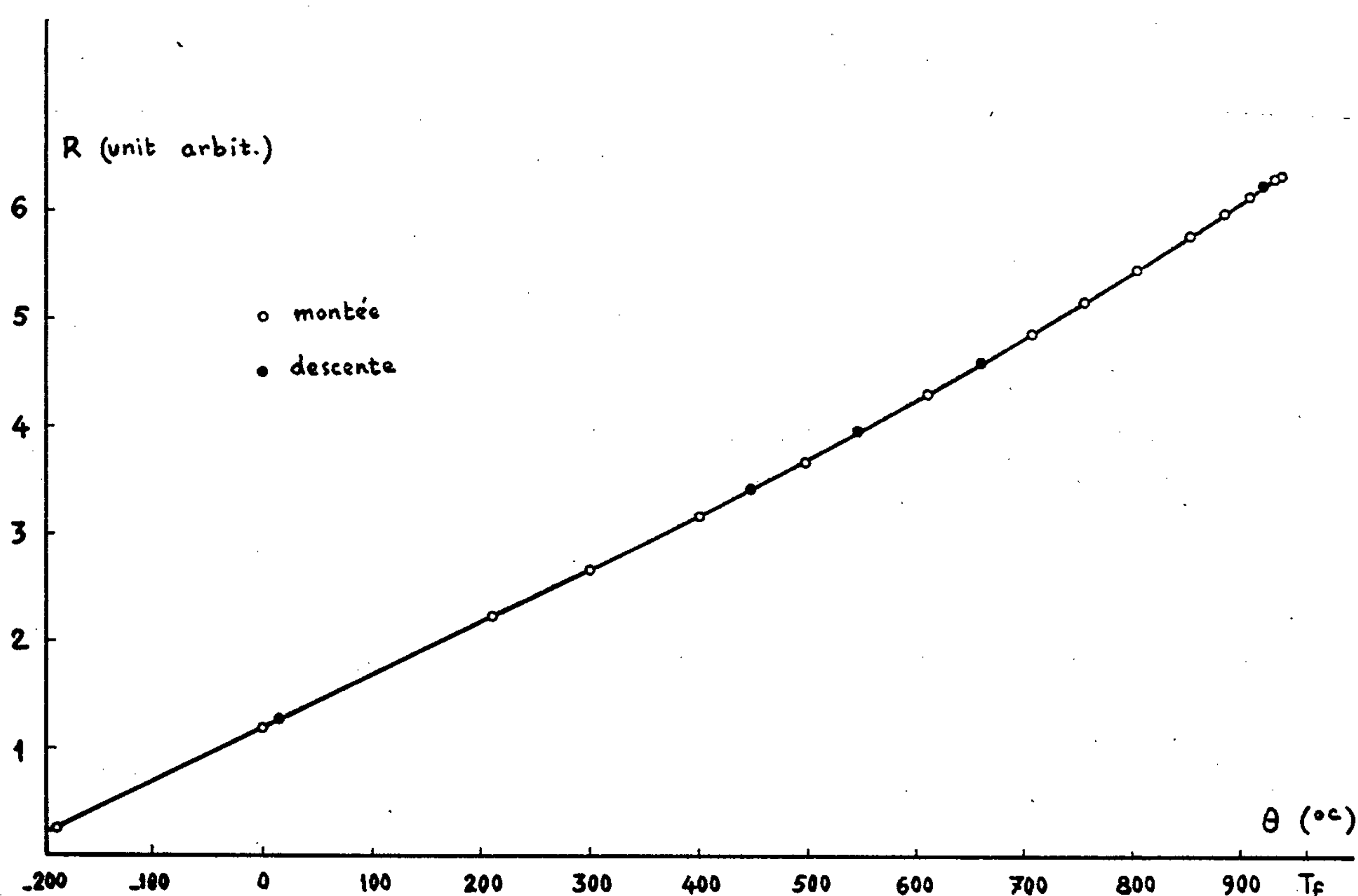


Fig. 2.

La figure 2 représente la courbe résistance-température de l'argent utilisé (les mesures ont été faites dans un four sous argon). Elle permet, inversement, de connaître la température du fil à ± 2°.

La température du fil doit être homogène et stable. L'homogénéité longitudinale a été vérifiée optiquement (à ± 2° C) en sulfurant la surface

du fil (le pouvoir émissif de l'argent poli étant trop faible). Seules les soudures des prises de potentiel constituent des points un peu plus froids sur environ 1 mm de part et d'autre. D'autre part, le calcul montre que le gradient radial est complètement négligeable (environ $1,2.10^{-2}$ °C).

La stabilité de la température est obtenue très facilement par réglage manuel de la hauteur du fil dans les couches de gaz. On peut ainsi stabiliser la température à $\pm$ 0°,75.

Vitesse de trempe. — La vitesse de trempe ne semble pas être un facteur très critique ([4]), ([5]). Pour nous en assurer, nous avons pratiqué trois types de trempes : nous coupons le courant :

1. en atmosphère d'argon;
2. en atmosphère d'azote;
3. en atmosphère d'azote avec plongée simultanée du fil dans l'azote liquide.

Nous ne constatons pas de différences sensibles sur le ΔR mesuré sauf pour le procédé 3, au-dessus de 800° C, mais dans ce dernier cas, une partie de ce ΔR ne s'annihile pas par recuit et peut être dû à une légère déformation du fil.

2. Résultats. — Les résultats sont reportés (*fig.* 3) sur un graphique semi-logarithmique. On voit sur ce graphique que pour l'intervalle 550-800°, $\Delta\rho$ obéit bien à une équation de type :

$$\Delta\rho = \Delta\rho_0 \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right)$$

si l'on prend les valeurs

$$E_f = (1,06 \pm 0,07)\ \text{eV}, \qquad \Delta\rho_0 = (4,9 \pm 1,5).10^{-4}\,\Omega.\text{cm}.$$

Cette valeur de E_f est à comparer à celle (1,09 $\pm$ 0,09 eV) trouvée par R. O. Simmons et R. W. Ballufi ([6]) en mesurant, à haute température, les différences, dues aux lacunes, entre les variations de longueur et les variations de paramètre.

On peut aussi rappeler les valeurs calculées par Fumi (0,6 eV) ([7]) et par Seeger et Bross (0,92 eV) ([8]), ainsi que l'énergie d'autodiffusion (1,92 eV) ([9]) dont on sait qu'elle doit représenter approximativement la somme des énergies de formation et de déplacement des lacunes.

([1]) J. W. Kauffmann et J. S. Koehler, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 555.
([2]) F. J. Bradshaw et S. Pearson, *Phil. Mag.*, 1, 1956, p. 812.
([3]) W. J. Sturm et M. S. Wechsler, *J. A. P.*, 28, 1957, p. 1509.
([4]) J. E. Bauerle et J. S. Koehler, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 1493.
([5]) A. Ascoli, M. Asdente, E. Germagnoli et A. Manara, *J. Phys. Chem. Solids*, 6, 1958, p. 59.
([6]) R. O. Simmons et R. W. Ballufi, *B. A. P. S.*, 3, 1960, p. 181.
([7]) F. G. Fumi, *Phil. Mag.*, 46, 1955, p. 1007.
([8]) A. Seeger et H. Bross, *Z. Physik*, 145, 1956, p. 161.
([9]) L. Slifkin, D. Lazarus et T. Tomizuka, *J. A. P.*, 23, 1952, p. 1032.

NEUTRONIQUE. — *Résistivité du fer pur irradié aux neutrons.* Note (*) de Mlle **Colette Cassayre**, MM. **Daniel Dautreppe** et **Jean Paulevé**, transmise par M. Louis Néel.

Des échantillons de fer pur irradiés à 35 et 78° K sont étudiés par mesure de la résistance électrique à 20° K. Les recuits isothermes effectués donnent des énergies d'activation de 0,22 eV vers 100° K et 1,4 eV vers 200° C pour les stades principaux de recuit.

Trois échantillons de fer pur laminé, de 0,5 mm d'épaisseur ont été irradiés à 35° C dans la pile piscine « Mélusine ». Dans le tableau ci-dessous nous avons porté pour chaque échantillon, la dose en neutrons rapides, le rapport K des résistivités à 20 et 293° K avant irradiation : [$K = \rho(20° K)/\rho(293° K)$] et le rapport $A = \Delta\rho\,(20° K)/\rho(293° K)$, où $\Delta\rho$ (20° K) représente l'augmentation de résistivité à 20° K due à l'irradiation.

Échantillon.	$K.10^3$.	Dose.10^{17} nvt (rapides).	$A.10^3$.
1........	4,93	9,5	4,73
2........	6,14	9,5	6,86
3........	7,14	10	8,3

Le rapport K caractérise grossièrement la pureté de l'échantillon et il semble que les échantillons plus purs soient moins affectés à dose égale.

La figure 1 représente l'effet d'un recuit isochrone de 1 h, sur l'excès de résistivité introduit dans l'échantillon n° 2. La pente $P = dA/dt$ indique deux stades de recuit vers 100 et 200° C.

La figure 2 donne les résultats des recuits isothermes effectués sur l'échantillon n° 3. On en déduit les énergies d'activation de 1,2 et 1,4 eV pour les deux stades indiqués.

Un autre échantillon correspondant à $K = 5{,}71.10^{-3}$ a été irradié à 78° K avec 10^{18} nvt (rapides). Après irradiation, on obtient $A = 71{,}6.10^{-3}$, c'est-à-dire environ 10 fois plus qu'après bombardement à température ordinaire. On obtient ainsi une contribution de $8{,}3.10^{-26}$ ohm.cm/neutron. La comparaison avec la valeur de 9.10^{-26} ohm.cm/neutron trouvée par Redman et al. (1) montre que le spectre des neutrons intervient peu.

La figure 3 montre le résultat de recuits isothermes d'une durée égale de 3 h 30 mn. En traçant l'isochrone correspondante, on distingue trois zones de recuit. La première, centrée sur 100° K est la plus importante et l'énergie d'activation associée est de 0,22 eV. Les deux zones suivantes donnent une énergie d'activation de l'ordre de 0,4 eV. On retrouve vers 200° C le stade le plus important obtenu après irradiation à 35° C et l'énergie d'activation est sensiblement la même. Le premier stade 100° K donne un recuit de $\Delta\rho$ de 40 %, qu'on peut attribuer à la diffusion des interstitiels, l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation étant correct.

Les deux zones suivantes doivent correspondre à la diffusion de défauts plus complexes comme des paires d'interstitiels ou des paires de lacunes. A la température ordinaire il reste encore 15 % de l'excès de résistivité.

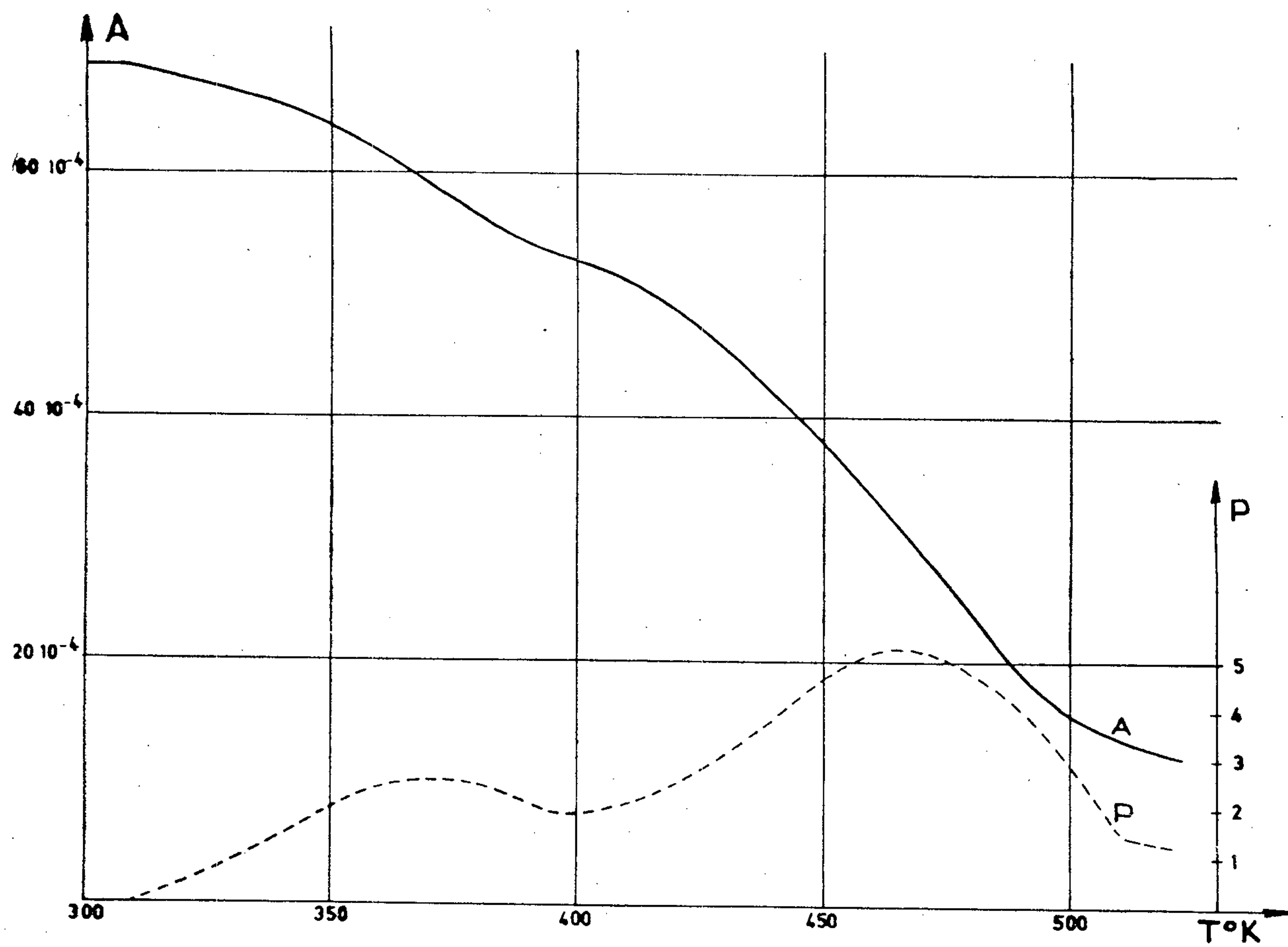


Fig. 1. — Recuit isochrone de l'échantillon n° 2.

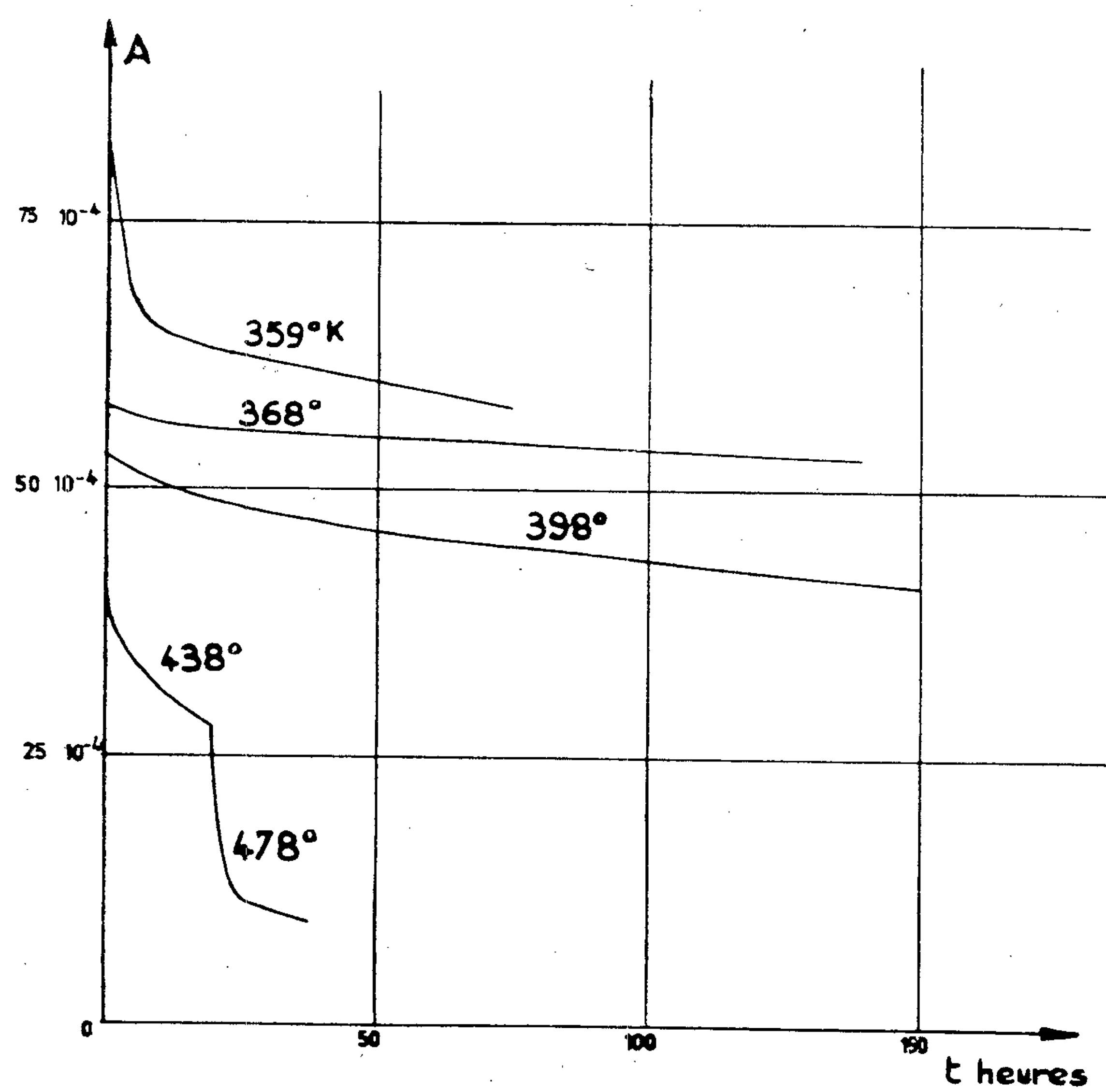


Fig. 2. — Recuits isothermes de l'échantillon n° 3.

Le résidu semble plus important que le $\Delta\rho$ obtenu après irradiation à 35° C avec la même dose. Il est naturel de penser que la concentration et la nature des défauts obtenus à 35° C dépendent du processus utilisé (²). Comme nous l'avons vu, l'état initial du matériau influe sur le $\Delta\rho$ créé par

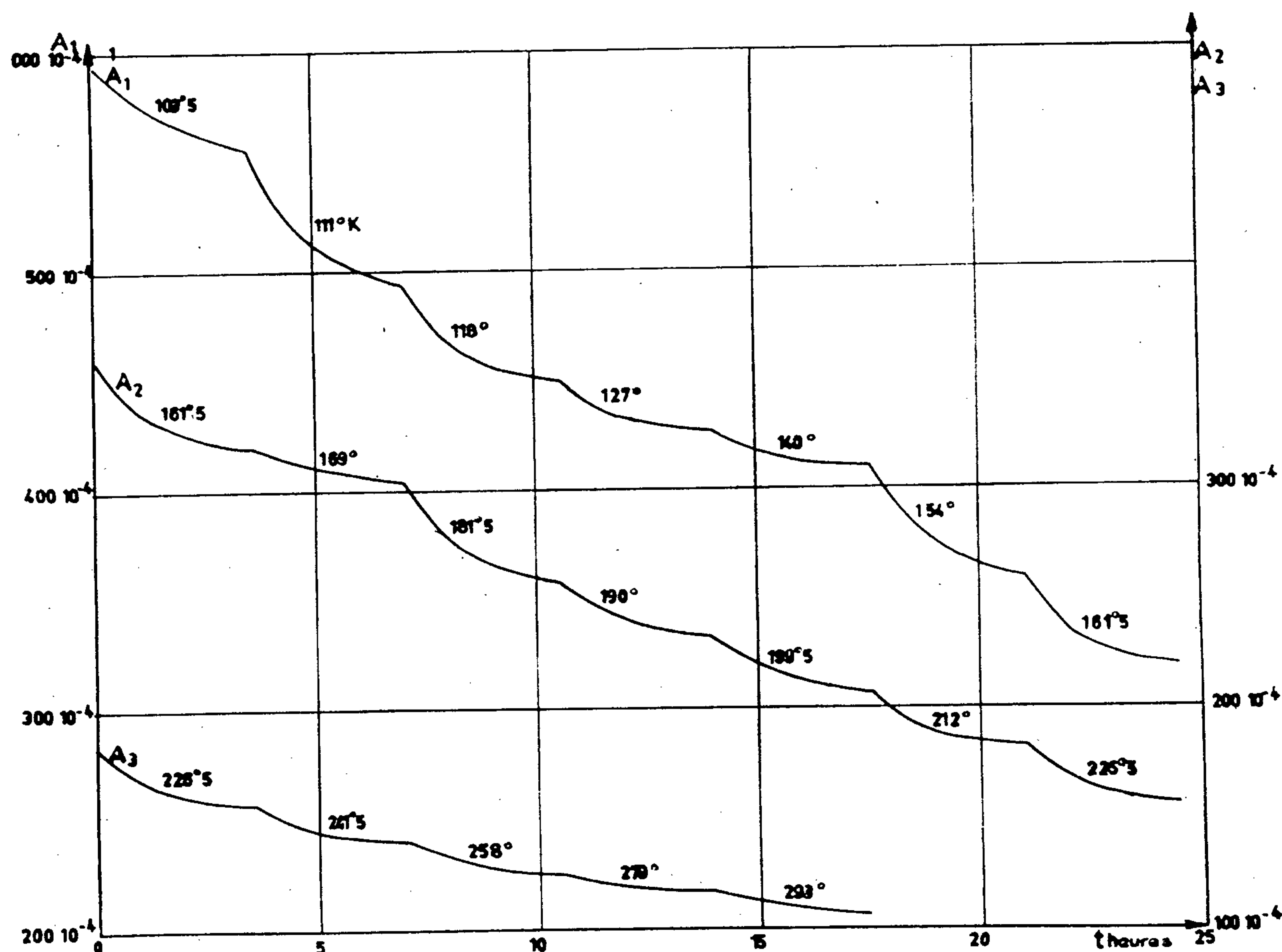


Fig. 3. — Recuits isothermes de l'échantillon irradié à 78° K.

bombardement à 35° C. A cette température de nombreux défauts sont mobiles et les impuretés doivent jouer un rôle important dans le processus de recuit. Des expériences en cours sur des échantillons de plus grande pureté permettront sans doute de préciser le rôle des impuretés.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(¹) J. K. Redman et al., *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1, 1956, p. 130.

(²) P. Moser, D. Dautreppe et P. Brissonneau, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3963.

(*Centre d'Etudes nucléaires de Grenoble.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Composés mixtes* Mo^{VI}-Mo^{V} *en milieu peu acide.* Note (*) de Mme **Simone Ostrowetsky** et M. **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Chaudron.

En employant des acidités plus faibles que celle propice à la formation du bleu de molybdène (1) on a pu mettre en évidence le composé à rapport $Mo^{V}/Mo^{VI} = 1$, non connu jusqu'alors. On doit le ranger, comme le précédent, dans la catégorie des isopolyacides molybdiques, le Mo^{V} se substituant partiellement au Mo^{VI}.

En étudiant la stabilité du bleu de molybdène en fonction du pH, nous avons constaté, en tampon monochloroacétique, qu'en augmentant la proportion de Mo^{V}, la solution devenait de plus en plus brune. Le spectre d'absorption est alors très différent de celui du composé bleu, présentant notamment un maximum à 450 mμ.

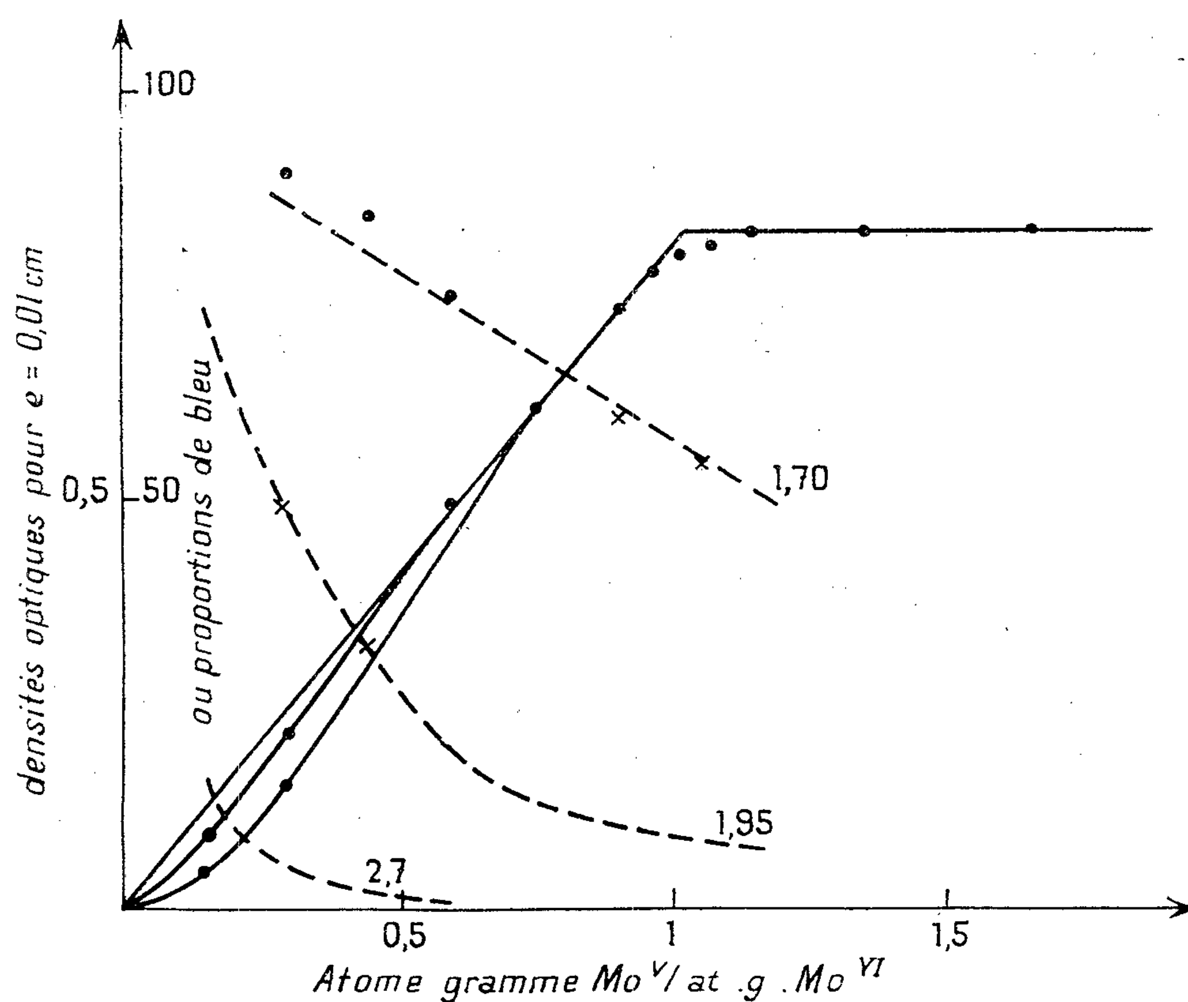


Fig. 1.

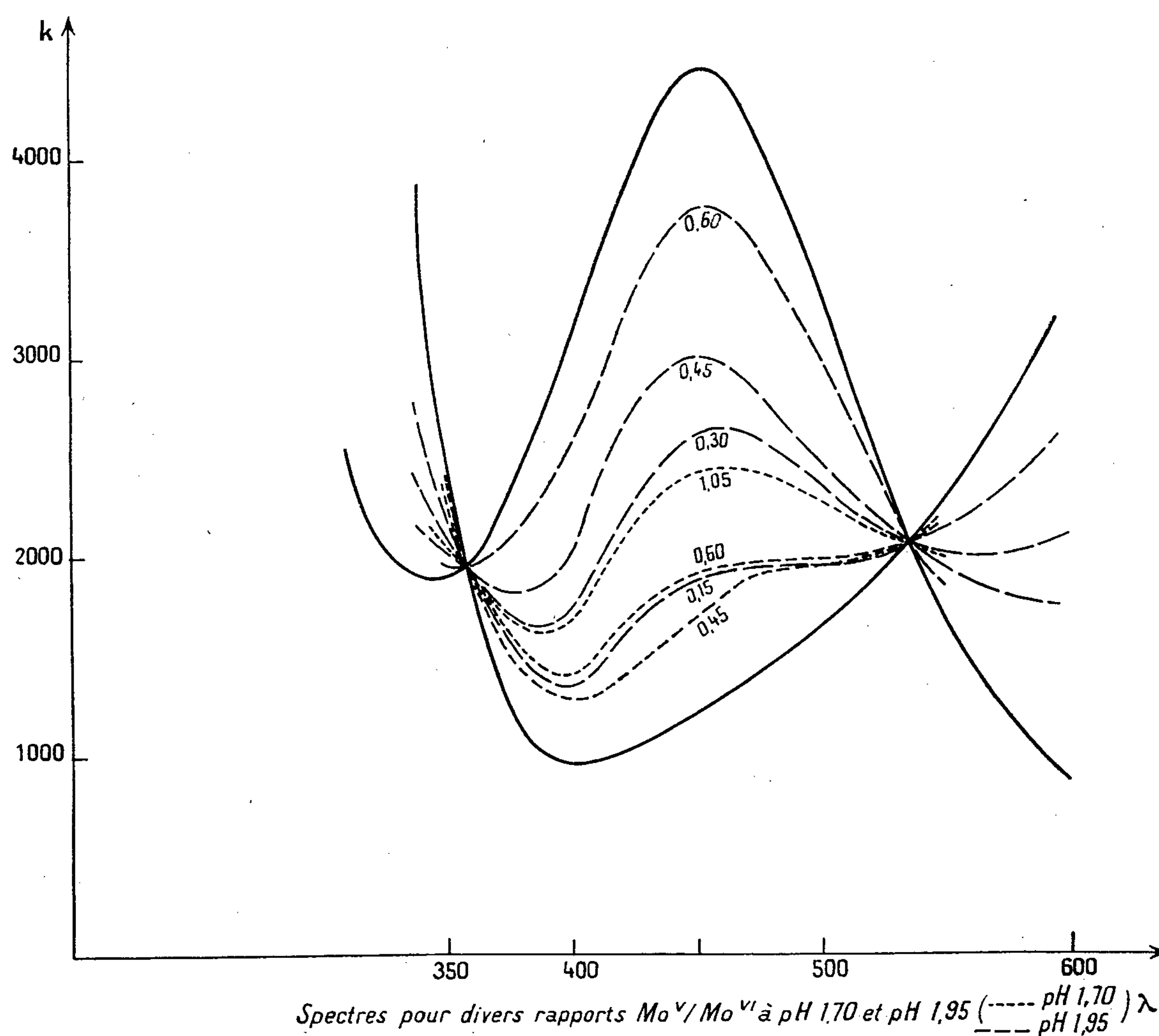
Le mode d'étude est voisin de celui utilisé précédemment, mais on a opéré en milieux acide monochloroacétique 1 M-monochloracétate de sodium 1 M en diverses proportions, pour faire varier le pH. L'absorption est mesurée à 450 mμ après 6 h, en fonction de la proportion de Mo^{V} ajouté; elle montre bien (*fig.* 1) la formation d'un composé à rapport $Mo^{V}/Mo^{VI} = 1$.

On remarque sur la courbe que la partie précédant le palier n'est pas linéaire en son début, l'écart étant d'autant plus accentué que le milieu est plus acide, et de proportion moindre en Mo^{V}. On l'explique facilement

par le fait que les conditions sont alors favorables à la formation du composé bleu, dont le coefficient d'absorption à 450 mμ est faible.

Comme pour le composé bleu, le sel de Rb a été isolé : voici le mode opératoire utilisé dans les deux cas.

Composé bleu. — A 50 cm³ de MoO_4Na_2 0,5 M, ajouter 11 cm³ d'eau et 41,5 cm³ de la solution de Mo^V précédente [1]. L'acidité introduite par cette dernière étant trop grande, la neutraliser par addition de NaOH 3 N (22,5 cm³ au total) ajoutée progressivement, à mesure qu'on introduit le Mo^V (opérer sous azote).



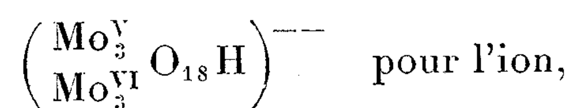
Spectres pour divers rapports Mo^V/Mo^{VI} à pH 1,70 et pH 1,95 (----- pH 1,70 ; — — — pH 1,95)

Fig. 2.

Chauffer légèrement (50°) et ajouter 10 g de RbCl cristallisé; des cristaux bleu noir apparaissent à chaud; abandonner 24 h sous azote, filtrer, laver avec HCl 0,05 N, puis à l'alcool et l'éther de pétrole. Rdt 45-70 %.

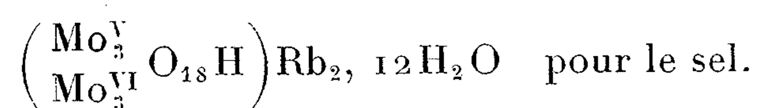
Composé brun-rouge. — A 100 cm³ de tampon (acide chloracétique sel Na = 1/9) ajouter 50 cm³ de solution MoO_4Na_2 0,5 M et 83 cm³ de solution Mo^V, en neutralisant progressivement l'acidité apportée par cette solution, avec 17,5 cm³ NaOH 10 N, sous atmosphère d'azote. Chauffer pour redissoudre le léger précipité qui peut se former, et ajouter 16 g RbCl solide. Laisser refroidir, puis filtrer rapidement au bout de 5-6 jours; laver avec le tampon, puis à l'alcool et à l'éther de pétrole; sécher sous vide. Rdt 60 %.

On trouve un rapport $Mo^{VI}/Mo^{V}/Rb = 3/3/2$; en admettant une constitution analogue à celle du composé bleu, mais avec une substitution plus poussée de Mo^{VI} par Mo^{V}, on aboutit à la structure



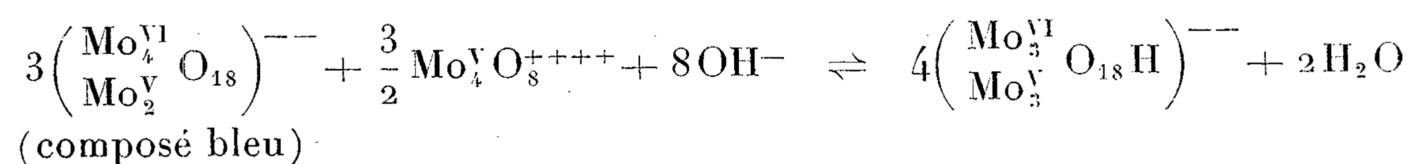
$$\left(\begin{matrix}Mo_3^{V}\\Mo_3^{VI}\end{matrix} O_{18}H\right)^{---} \quad \text{pour l'ion,}$$

et à la formule



$$\left(\begin{matrix}Mo_3^{V}\\Mo_3^{VI}\end{matrix} O_{18}H\right)Rb_2,\ 12H_2O \quad \text{pour le sel.}$$

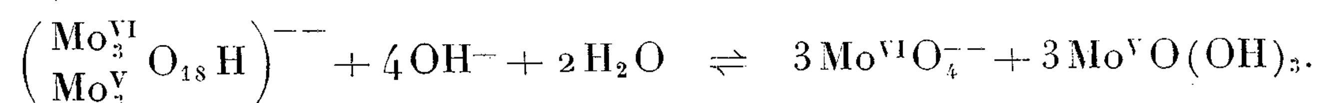
Cette constitution a été vérifiée par titrage, à l'aide de NaOH, d'une solution 0,02 en Mo^{VI} et en Mo^{V} : un premier point d'équivalence correspond à la formation du complexe, suivant



$$3\left(\begin{matrix}Mo_4^{VI}\\Mo_2^{V}\end{matrix} O_{18}\right)^{--} + \frac{3}{2}Mo_4^{V}O_8^{++++} + 8OH^- \rightleftharpoons 4\left(\begin{matrix}Mo_3^{VI}\\Mo_3^{V}\end{matrix} O_{18}H\right)^{--} + 2H_2O$$

(composé bleu)

et un deuxième point à sa destruction suivant



$$\left(\begin{matrix}Mo_3^{VI}\\Mo_3^{V}\end{matrix} O_{18}H\right)^{--} + 4OH^- + 2H_2O \rightleftharpoons 3Mo^{VI}O_4^{--} + 3Mo^{V}O(OH)_3.$$

Pour vérifier qu'il n'existait aucun composé autre que celui-ci et le bleu, dans le domaine exploré, nous avons fait les spectres des solutions à divers pH et proportions de Mo^{V}, entre 340 et 580 mμ. Tous ces spectres se coupent aux points d'abscisses 360 et 535 mμ (*fig.* 2) qui appartiennent également aux composés purs.

La proportion de Mo^{V} à l'état de composé bleu, dans les solutions, est facile à évaluer par mesure de l'absorption à 750 mμ; les courbes en pointillé (*fig.* 1) donnent cette proportion en fonction du rapport Mo^{V}/Mo^{VI} pour divers pH.

Au-delà de pH 3, l'absorption à 450 mμ n'est plus la somme de celles obtenues si ces deux composés existaient seuls; ceci est dû à l'apparition d'un troisième composé que nous étudierons prochainement.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4168.

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Étude de l'inhibition de la corrosion par l'acide thioglycolique et l'alcool propargylique à l'aide de l'électrode à goutte de mercure.* Note (*) de Mme **Suzanne Jeannin**, présentée par M. Georges Chaudron.

D'après les travaux de Gatos ([1]), ([2]), il semble exister un parallélisme étroit entre la propriété qu'ont certains composés d'inhiber la corrosion d'un métal, et leur action sur le comportement de l'électrode à goutte de mercure.

Cette action se manifeste en particulier par la suppression des maximums que l'on observe, sur les courbes polarographiques, lors de la réduction de certains ions. On sait que la charge de la goutte de mercure est positive ou négative suivant le potentiel qui lui est appliqué : certaines réductions s'effectuent donc lorsque la goutte est chargée négativement, d'autres lorsque la goutte est chargée positivement. Si le potentiel de la réduction considérée se trouve dans le domaine où la goutte est chargée négativement, la suppression du maximum correspondant indique une inhibition cathodique; c'est le cas du maximum relatif à la réduction $Ni^{++} + 2e \rightarrow Ni$.

Si au contraire le potentiel de la réduction se trouve dans le domaine où la goutte est chargée positivement, la suppression du maximum correspondant indique une inhibition anodique; c'est le cas du maximum relatif à la réduction $2H^+ + O_2 + 2e \rightarrow H_2O_2$.

Nous avons étudié l'action de l'acide thioglycolique et de l'alcool propargylique sur les maximums polarographiques relatifs à la réduction de l'ion nickel et à la formation d'eau oxygénée, dans une solution de base de chlorure de potassium à la concentration 0,1 M. Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants.

L'acide thioglycolique, $CH_2SH—COOH$, possède la faculté de supprimer les maximums polarographiques du nickel et de l'oxygène (*fig.* 1 et 2, courbes *a*). D'après ces critères, il serait donc un inhibiteur anodique et cathodique.

Cependant, il convient de comparer ce résultat à celui que d'autres méthodes d'étude de la corrosion des métaux permettent d'obtenir. Ces méthodes ont été utilisées dans ce cas par MM. Cappeleare et G. Montel ([3]) et elles ont montré que l'acide thioglycolique est effectivement un inhibiteur cathodique de la corrosion du fer dans une solution de chlorure de sodium. Mais elles ont d'autre part mis en évidence une forte stimulation de la corrosion à l'anode. Il semble donc que le fer participe à d'autres phénomènes, tels que la formation d'un complexe, qui viendraient masquer l'action anodique de l'inhibiteur.

L'alcool propargylique, $CH_2OH—C\equiv CH$, nous a donné des résultats différents suivant l'origine des échantillons étudiés.

L'étude de la suppression des maximums polarographiques nous a montré qu'un premier échantillon ne présentait qu'une action anodique

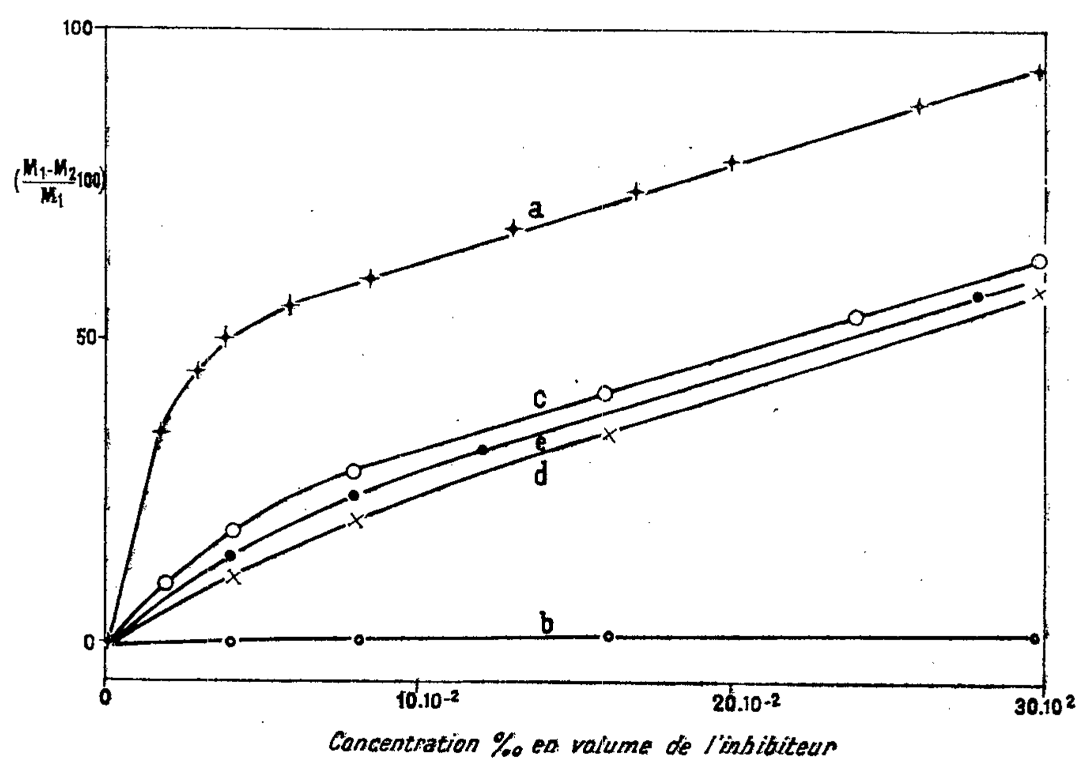


Fig. 1. — Action sur le maximum polarographique du nickel.

$M_1 = i_1 - i_d$, hauteur du maximum avant addition d'inhibiteur;
$M_2 = i_2 - i_d$, hauteur du maximum après addition d'inhibiteur.

a, $CH_2SH—COOH$;
b, $CH_2OH—C\equiv CH$, 1[er] échantillon non distillé;
c, $CH_2OH—C\equiv CH$, 2[e] échantillon non distillé;
d, $CH_2OH—C\equiv CH$, queue de distillat;
e, $CH_2OH—C\equiv CH$, cœur de distillat.

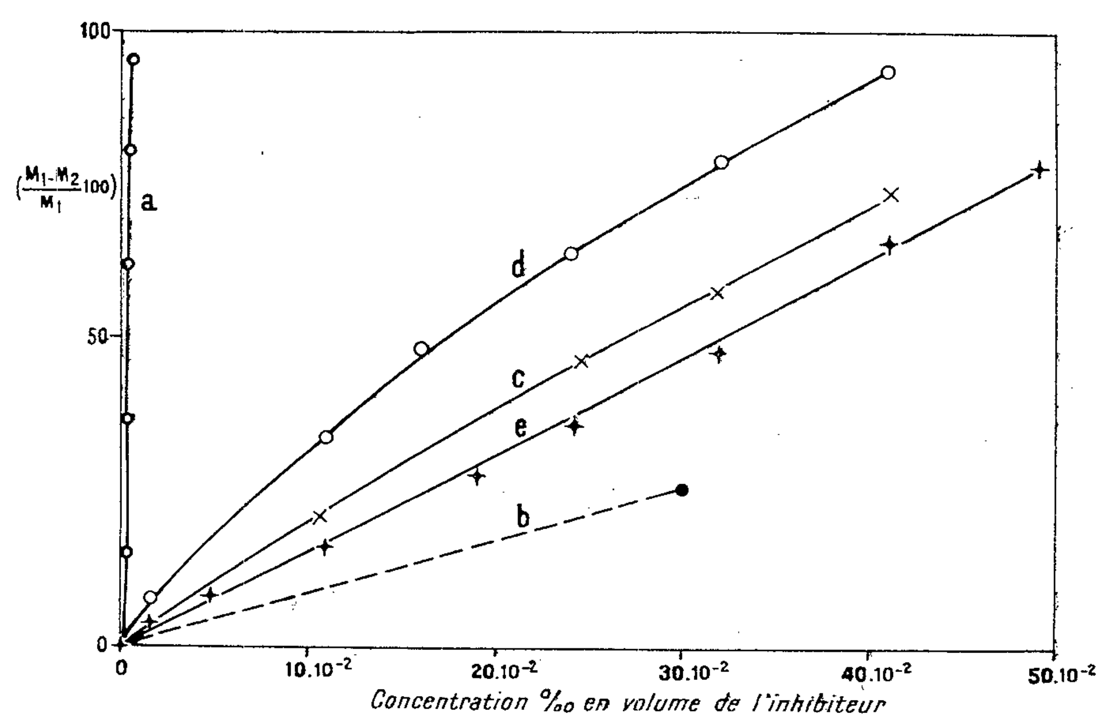


Fig. 2. — Action sur le maximum polarographique de l'oxygène.

$M_1 = i_1 - i_d$, hauteur du maximum avant addition d'inhibiteur;
$M_2 = i_2 - i_d$, hauteur du maximum après addition d'inhibiteur.

a, $CH_2SH—COOH$;
b, $CH_2OH—C\equiv CH$, 1[er] échantillon non distillé;
c, $CH_2OH—C\equiv CH$, 2[e] échantillon non distillé;
d, $CH_2OH—C\equiv CH$, queue de distillat;
e, $CH_2OH—C\equiv CH$, cœur de distillat.

(*fig.* 1 et 2, courbes *b*). Par contre, nous avons observé, avec un deuxième échantillon, une action anodique et cathodique : en effet, ce produit nous a permis de supprimer à la fois les maximums polarographiques relatifs à la réduction de l'ion nickel (*fig.* 1, courbe *c*) et à la formation d'eau oxygénée (*fig.* 2, courbe *c*).

Cela nous a conduit à vérifier la pureté de ce dernier échantillon; à cet effet, nous lui avons fait subir une distillation fractionnée et nous avons recueilli trois fractions du distillat. Chacune d'elles a été analysée par spectrographie infrarouge et par polarographie : nous avons constaté que les fractions renfermaient certains constituants en proportions différentes. De même, leurs effets sur les maximums polarographiques sont différents. Ainsi, le cœur du distillat renferme, à une concentration plus faible, toutes les impuretés du produit de départ : son action sur les maximums polarographiques est également plus faible que celle du produit non distillé (*fig.* 1 et 2, courbes *c* et *e*).

La fraction de queue renferme la majeure partie d'une impureté caractérisée en particulier par deux vagues polarographiques voisines à — 1,55 et — 1,75 V (potentiels mesurés par rapport à une électrode au calomel saturée.

On constate qu'elle supprime préférentiellement le maximum polarographique relatif à la formation d'eau oxygénée (*fig.* 1 et 2, courbes *d*).

Il semble donc que cette impureté soit principalement responsable de l'inhibition anodique. Ces résultats sont d'ailleurs confirmés par l'étude directe de la corrosion du fer ([3]).

En conclusion, l'ensemble de ces mesures montre que l'acide thioglycolique doit être un inhibiteur anodique et cathodique. D'autre part, l'action inhibitrice de l'alcool propargylique serait due principalement à des impuretés.

Il convient toutefois de comparer les résultats obtenus dans notre travail avec les mesures effectuées à l'aide des piles de corrosion ([3]). Cette comparaison permet, en effet, de montrer qu'une réaction chimique entre le métal qui se corrode et l'inhibiteur peut masquer l'action anodique de ce dernier.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

([1]) GATOS, *J. Electrochem. Soc.*, 101, n° 9, septembre 1954.
([2]) GATOS, *Nature*, 181, n° 4 615, avril 1958.
([3]) M. CAPPELAERE et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 379.

(*Laboratoire de Chimie-Physique de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.*)

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Modes d'action de l'acide thioglycolique et de l'alcool propargylique sur la corrosion du fer par une solution de chlorure de sodium.* Note (*) de MM. **Michel Cappelaere** et **Gérard Montel**, transmise par M. Georges Chaudron.

On sait que de nombreux composés organiques produisent une diminution importante de la vitesse de corrosion des métaux lorsqu'ils sont introduits en faibles proportions dans les liquides corrosifs. Le mode d'action de ces inhibiteurs a fait l'objet de diverses interprétations : pour Hackerman ([1]), ([2]), ils agissent par adsorption sur l'ensemble de la surface à protéger. D'après Mann ([3]), ([4]), leur action serait au contraire localisée sur les cathodes qui apparaissent, d'après Evans ([5]), sur cette surface. Enfin, d'après Cavallaro ([6]), Gatos ([7]), l'action inhibitrice se répartirait inégalement sur les cathodes et les anodes locales. En fait, les conclusions varient avec la méthode expérimentale utilisée.

Nous avons repris cette question à l'aide de plusieurs méthodes expérimentales. Nous exposerons dans cette Note les résultats d'une étude sur l'action inhibitrice de deux composés organiques, l'acide thioglycolique HS—CH$_2$—COOH, et l'alcool propargylique HC≡C—CH$_2$OH.

Nous avons étudié l'action de ces inhibiteurs sur la corrosion du fer Armco dans une solution de chlorure de sodium 3 %, à pH 5. Nous avons utilisé pour cela les méthodes expérimentales mises au point par Chaudron ([8]), et ses collaborateurs ([9]), ([10]), ([11]) : dans une première série d'essais, nous avons suivi l'action de ces inhibiteurs sur la formation des zones cathodiques et anodiques, à la surface du métal en contact avec la solution de chlorure de sodium. Les observations ont été effectuées, soit sur des gouttes d'électrolyte déposées à la surface du métal, soit sur une éprouvette partiellement immergée dans la solution. Les zones cathodiques étaient repérées à l'aide de phénolphtaléine : cet indicateur vire en effet au rose au contact de la soude qui se forme à la cathode ([5]). Une inhibition cathodique se traduit par une diminution de la surface des plages colorées en rose, une inhibition anodique par une augmentation de cette surface. Si l'inhibiteur agit sur les cathodes et les anodes, les surfaces relatives des deux zones ne varient pratiquement pas.

Dans une seconde série d'essais, nous avons déterminé la variation du débit d'une pile Evans, lorsqu'on ajoute l'inhibiteur dans le compartiment anodique ou cathodique : cette pile a été réalisée d'après le montage de Chaudron et Herzog ([8]), ([9]) utilisé également par Reiller ([10]).

Enfin, nous avons étudié l'action de ces inhibiteurs sur le débit des piles galvaniques où le fer joue le rôle d'anode (pile Fe/NaCl 3 %/CuSO$_4$N/Cu), ou de cathode (pile Fe/NaCl 3 %/ZnSO$_4$N/Zn) ([11]).

Toutes ces méthodes nous ont conduits aux résultats suivants :

L'acide thioglycolique provoque une très importante diminution des surfaces cathodiques, qui se localisent, en sa présence, à la périphérie des gouttes de solution, ou au voisinage immédiat du niveau du liquide dans l'expérience de l'éprouvette partiellement immergée. En outre, le débit des piles Evans ou galvaniques diminue fortement lorsqu'on ajoute cet inhibiteur dans le compartiment cathodique (*fig.* 1) : l'acide thioglycolique présente donc une action inhibitrice cathodique. Mais on observe une forte augmentation du débit des piles lorsqu'on ajoute ce composé dans le compar-

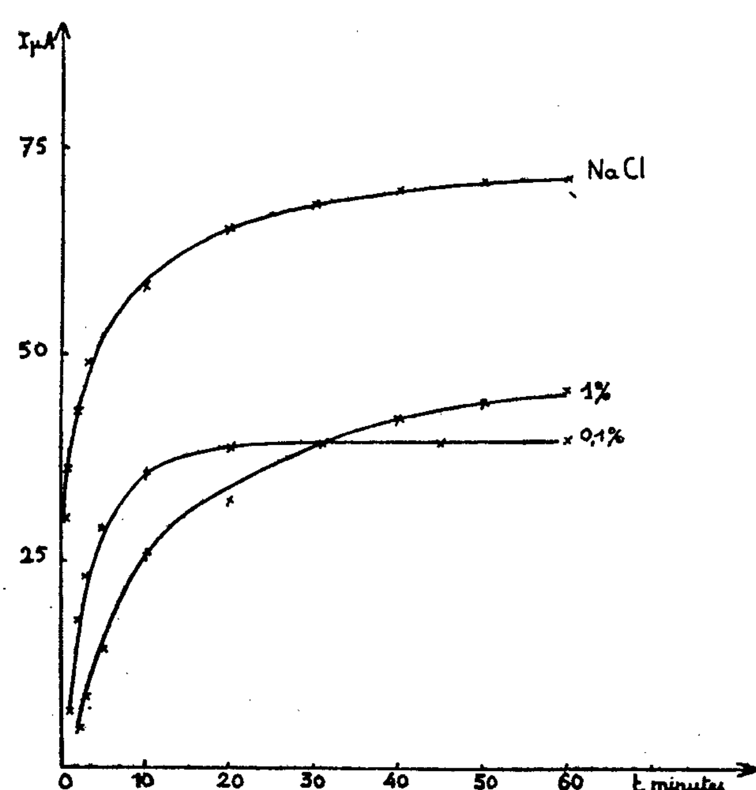


Fig. 1.

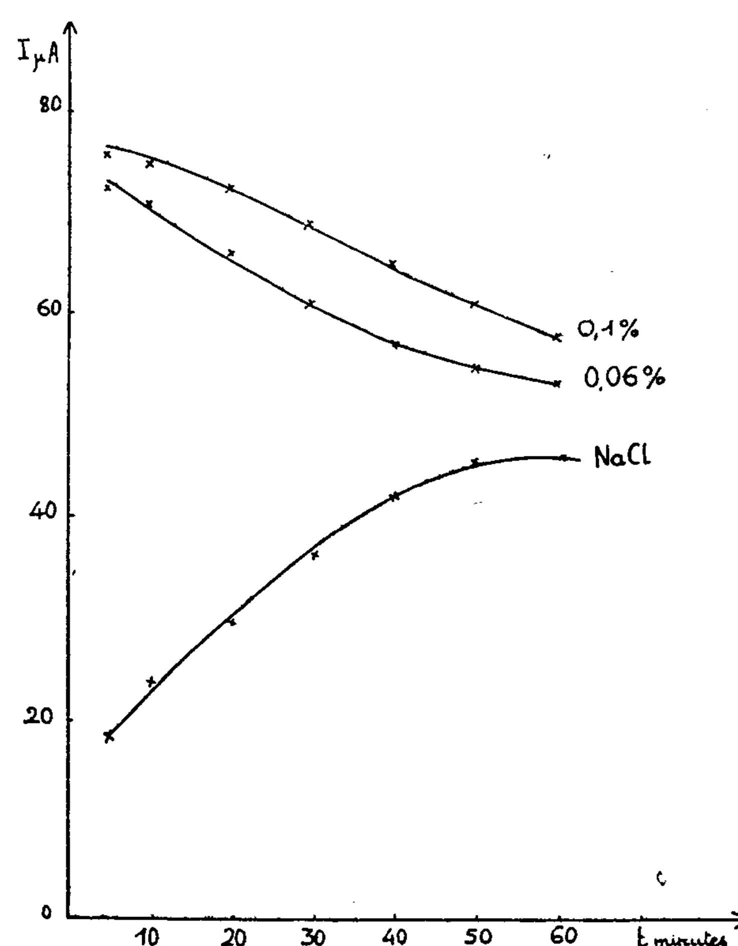


Fig. 2.

Variation du débit d'une pile Evans en fonction du temps, lorsque le compartiment cathodique (*fig.* 1) ou le compartiment anodique (*fig.* 2) contient des proportions variables d'acide thioglycolique.

timent anodique (*fig.* 2). Nous pensons qu'on peut attribuer cette action accélératrice à la formation d'un complexe entre les ions ferreux, formés à l'anode, et l'acide thioglycolique. Ce complexe bien connu, de couleur rouge, apparaît au cours du fonctionnement de la pile. Nous avons d'ailleurs vérifié que la vitesse de corrosion du fer peut être accrue lorsqu'on introduit dans le compartiment anodique d'une pile des ions CN^-, qui forment un complexe stable avec les ions Fe^{2+}. Il semble cependant que cette accélération anodique provoquée par l'acide thioglycolique ne soit pas gênante, en général, car elle est compensée par une inhibition cathodique extrêmement énergique.

L'alcool propargylique, étudié par les mêmes méthodes, présente une action inhibitrice beaucoup plus faible que celle de l'acide thioglycolique. En outre, cette action est mal définie : nous avons en effet constaté une

action purement anodique avec un premier échantillon d'alcool, tandis qu'un second échantillon présentait une action à l'anode et à la cathode.

Il semble que l'inhibition soit due, dans ce cas, pour une part importante, aux impuretés de l'alcool ([12]) : cela expliquerait, en particulier, la concentration d'alcool anormalement élevée (2 à 8 % en volume) qu'il est nécessaire d'utiliser pour observer une inhibition appréciable.

En conclusion, nous avons montré que l'acide thioglycolique donne lieu à une inhibition spécifiquement cathodique de la corrosion du fer dans une solution de chlorure de sodium à pH 5. En outre, nous avons observé que l'action inhibitrice de l'alcool propargylique varie d'un échantillon à l'autre : elle semble due essentiellement à l'action des impuretés. Il est intéressant de remarquer que ces résultats sont comparables à ceux qui ont été obtenus par Mme Jeannin à l'aide de la méthode polarographique ([12]).

(*) Séance du 11 juillet 1960.

([1]) N. Hackerman et A. C. Makrides, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1954, p. 523.
([2]) N. Hackerman et A. H. Roebuck, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1954, p. 1481.
([3]) C. A. Mann et Lauer, *Meeting Ind. Eng. Chem.*, 28, 1936, p. 159.
([4]) C. A. Mann, *Trans. Electro. Soc.*, 69, 1936, p. 115.
([5]) U. R. Evans, *Précis de corrosion*, Dunod, 1952, p. 48.
([6]) L. Cavallaro, *Métaux et corrosion*, 1948, p. 184.
([7]) C. Gatos, *Corrosion*, 12, 1956, p. 39 T.
([8]) G. Chaudron, Conférence présentée devant l'Académie Méditerranéenne, Monaco, 1937.
([9]) E. Herzog, *Thèse*, Lille, 1932.
([10]) Reiller, *Thèse*, Paris, 1943.
([11]) G. Chaudron et coll., *Introduction à l'étude de la corrosion métallique*, Sedes, Paris, 1952.
([12]) Mme S. Jeannin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 376.

PHYSICO-CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude par diffusion de la lumière, de la polymérisation thermique du styrolène à des taux de conversion très faibles.* Note de MM. **Claude Loucheux** et **Henri Benoit**, transmise par M. Gabriel Foëx.

La polymérisation thermique du styrolène est suivie au cours du temps à l'aide de la diffusion de la lumière. Cette étude montre qu'au début, le polymère qui se forme a une masse moléculaire très élevée.

A. Introduction. — Nous avions remarqué qu'un échantillon de styrolène pur peut présenter, dès que la polymérisation s'amorce, une dissymétrie considérable de la lumière qu'il diffuse, ce qui indiquait la présence de masses moléculaires de plusieurs dizaines de millions. Nous avons décidé d'entreprendre l'étude systématique de ce phénomène.

B. Méthode de mesure. — Nous avons associé diffusion de la lumière et dilatométrie. La dilatométrie permet de connaître à chaque instant la concentration c du polymère; la répartition angulaire de l'intensité lumineuse I diffusée, extrapolée à angle nul, fournit dans la représentation de Zimm [1] une valeur de $(c/I)_{\theta=0}$. Or la masse moléculaire M est donnée par la formule [2]

$$\frac{1}{M} + 2\,Bc + 3\,Dc^2 = k\left(\frac{dn}{dc}\right)^2\left(\frac{c}{I}\right)_{\theta=0},$$

dn/dc est connu, B et D sont respectivement les second et troisième coefficients du viriel. Ces coefficients varient peu si les masses sont très élevées et nous les avons mesurés sur un échantillon de polystyrolène de masse 9.10^6, en solution dans du styrolène inhibé à trois températures : 30, 40 et 60° C. Nous pouvons alors calculer M à chaque instant de la polymérisation.

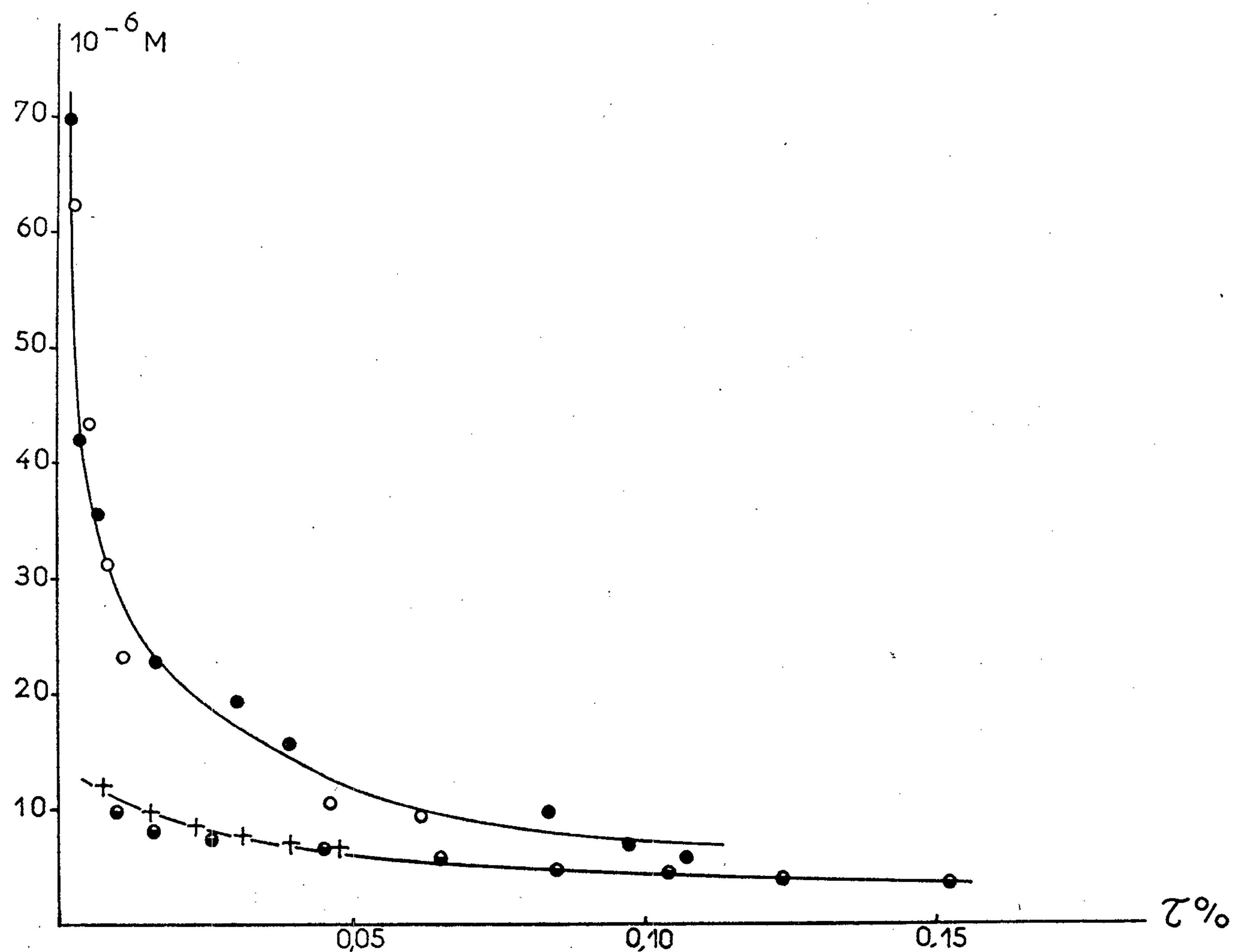
C. Mode opératoire. — 1° *Cellule de mesure.* — La cellule est constituée d'un tube cylindrique en pyrex, d'une capacité de 40 cm³ environ, qui sert aux mesures de diffusion de la lumière, et qui est surmonté d'une tige capillaire graduée, pour les mesures dilatométriques.

2° *Technique de remplissage.* — La cellule est adaptée à la sortie d'un appareil à distiller fonctionnant sous un vide de 10^{-2} mm Hg, le gaz résiduel étant de l'argon sec et désoxygéné. La charge de styrolène est d'abord dégazée, puis distillée. Une importante fraction de tête étant prélevée, la cellule de mesure, maintenue à — 80° C, est remplie, puis immédiatement fermée et transportée dans un thermostat dont la constance de température est de $\pm$ 0,005° C. L'équilibre de température atteint, le niveau dans le capillaire est ajusté. La surface en contact avec l'air est très faible et l'influence de l'oxygène peut être tenue pour négligeable.

3° *Mesures.* — Les mesures de répartition angulaire de la lumière diffusée sont réalisées grâce à l'appareil de Wippler et Scheibling [3], porté

à la même température que le thermostat. Les mesures du taux de conversion sont effectuées dans le thermostat.

D. Résultats expérimentaux. — Des polymérisations ont ainsi été réalisées à 30, 40 et 60° C. A 30 et 40° C un temps d'inhibition pouvant aller jusqu'à 1 h a été constaté; à 60° C il n'existe plus. Les mesures dilatométriques montrent que la variation de volume avec le temps est linéaire. Les courbes de la figure représentent les variations de la masse moléculaire,



Variations de la masse moléculaire en fonction du taux de conversion.
○ et ● expériences à 30° C;
+ et ◒ expériences à 60° C.

mesurée et corrigée, pour deux températures de polymérisation : 30 et 60° C. Au début de la polymérisation, les masses sont très élevées, puis tendent vers la valeur déjà signalée par différents auteurs (4), (5), (6). Pour vérifier la réalité de ces masses très élevées, nous avons polymérisé 500 g de styrolène dans une ampoule scellée, à 35° C pendant 90 mn, ce qui correspond à un taux de conversion de 0,003 % environ. Nous avons étudié par diffusion de la lumière, en solution dans le benzène, le polymère obtenu, et trouvé une masse de $40.10^6 \pm 10.10^6$, ce qui est parfaitement cohérent avec les résultats précédents. Une seconde vérification consiste à précipiter à la fin d'une expérience le polymère formé, vérifier que la quantité obtenue correspond bien à celle qui est calculée d'après la variation totale de

volume ΔV, et que la masse est la même que celle qui est donnée par la dernière répartition angulaire de l'étude cinétique.

Pour interpréter ces résultats, on peut supposer que le nombre de radicaux initiant la polymérisation croît au début, puis se stabilise. La masse moléculaire du polymère formé est d'autant plus grande que le nombre de radicaux est plus faible. Cette hypothèse semble confirmée par le fait que la valeur limite obtenue pour les masses moléculaires est atteinte d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. Nous ne pensons pas qu'aux températures auxquelles nous travaillons il y ait dépolymérisation et il semble donc que, contrairement à l'idée admise, pour obtenir un autopolymère peu polydisperse, il soit préférable d'arrêter la polymérisation à un taux de conversion plus important.

(1) B. H. ZIMM, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 1093.
(2) P. J. W. DEBYE, *The J. of Phys. coll. Chem.*, 51, 1947, p. 18-32.
(3) C. WIPPLER et G. SCHEIBLING, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 201.
(4) A. ROCHE et C. C. PRICE, *The Dow Chemical Co.*, non publié.
(5) R. H. BOUNDY et R. F. BOYER, *Styrene, its polymers, copolymers and derivatives*, p. 216.
(6) P. J. FLORY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 241-253.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation de l'acétaldéhyde initiée par les rayonnements ionisants.* Note de M. **Claude Chachaty**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Une méthode nouvelle de polymérisation de l'acétaldéhyde consiste à irradier ce monomère à basses températures, au moyen des rayons X et γ. L'analyse thermique nous a permis de montrer que cette réaction peut s'effectuer même à l'état solide.

Les études effectuées jusqu'à présent sur la polymérisation de l'acétaldéhyde ont montré que ce monomère se polymérise au moment de la fusion (— 123°,5) même s'il a été soigneusement purifié (1), (2), l'agent initiateur étant des traces d'acide peracétique (3).

Les acides minéraux, organiques, les acides de Lewis (4) ainsi que l'alumine (5) peuvent initier la polymérisation de ce monomère aussi bien à la fusion qu'à l'état liquide et le mécanisme de cette réaction est cationique.

Nos expériences nous ont montré que l'acétaldéhyde peut également se polymériser à l'état liquide ou à l'état solide sous l'action des rayons X et γ.

Polymérisation à l'état liquide. — L'acétaldéhyde ne donne de hauts polymères qu'aux basses températures en raison de l'existence d'une température plafond au-dessus de laquelle la réaction n'est plus possible (6).

Nous avons donc irradié ce monomère à — 80° avec une source de ^{60}Co de 15 C; la réaction était suivie par dilatométrie dans des ampoules munies d'un capillaire gradué.

Après une période d'induction de quelques heures, variable d'une expérience à l'autre, la vitesse de polymérisation prend une valeur constante jusqu'à 20 % de conversion environ et égale à 0,2 %/h pour une intensité de 12 r/mn.

Le polyacétaldéhyde est soluble dans le monomère et la viscosité de cette solution augmente rapidement avec le degré de conversion. Lorsque celui-ci dépasse 20 %, la réaction s'accélère brusquement et se poursuit même après arrêt de l'irradiation, ce qui peut s'expliquer par un ralentissement de la réaction de terminaison par interaction entre deux chaînes croissantes (effet de gel).

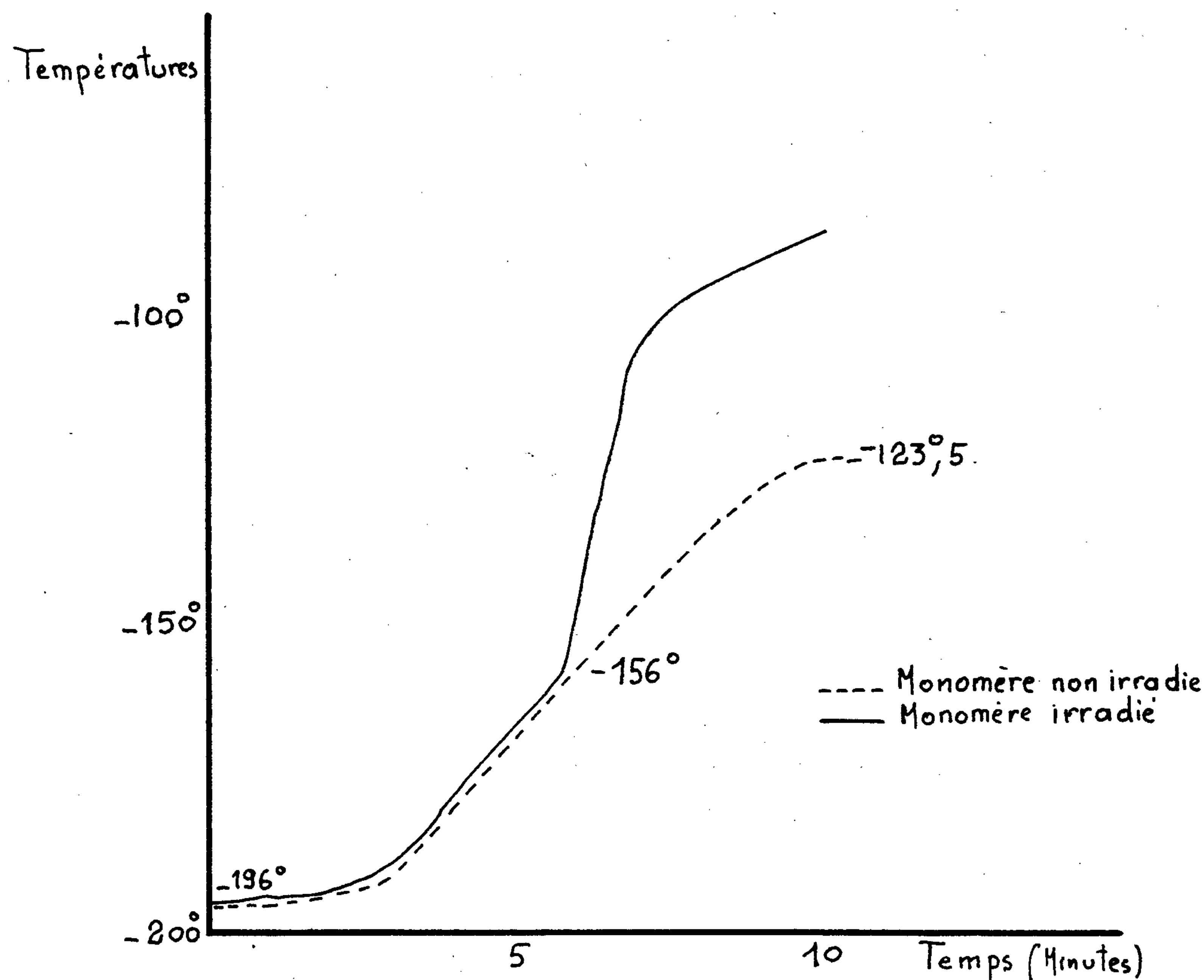
La polymérisation est totalement inhibée par la benzoquinone à concentration 10^{-5} mole/cm^3 ; à la même concentration, par contre, le diphénylpicrylhydrazyl est sans action bien qu'il soit consommé par les radicaux libres formés.

Un résultat analogue a été obtenu par Collinson et Dainton (7) pour la polymérisation radiochimique de l'isobutylène qui relèverait d'un mécanisme cationique. D'un autre côté, l'effet de gel observé pour l'acétaldéhyde s'explique plutôt par un mécanisme radicalaire.

La question du mécanisme de la polymérisation radiochimique de l'acétaldéhyde reste donc pour le moment ouverte.

Les polymères obtenus ont une viscosité intrinsèque dans la méthyl-éthylcétone, allant de 1,2 à 2,7, ce qui correspond à des masses moléculaires de 140 000 à 500 000 [8].

Polymérisation à l'état solide. — Pour mettre en évidence la réaction à l'état solide nous avons repris la méthode d'analyse thermique que nous avions déjà utilisée pour l'étude de la polymérisation du formaldéhyde [9].



L'acétaldéhyde était irradié à l'aide de l'appareil de rayons X du laboratoire [10], dans des ampoules cylindriques dans lesquelles on place un thermocouple cuivre-constantan relié à un potentiomètre enregistreur Philips 22 10A 21.

On enregistre tout d'abord la courbe de réchauffement du monomère non irradié entre la température d'expérience et la température de fusion (— 123°,5). Après irradiation on refait une analyse thermique dans les mêmes conditions et l'on compare les courbes obtenues dont la figure ci-dessus donne un exemple.

A partir d'une certaine température T_R, d'autant plus basse que la dose d'irradiation est plus forte, on observe une brusque augmentation de la pente de la courbe de réchauffement du monomère irradié, ce qui indique qu'il y a effectivement réaction.

Nous donnerons à titre d'exemple quelques résultats que nous avons obtenus.

T_{irrad} (°C).	Intensité (r/mn).	Dose (r).	T_R (°C).	Conversion (%).
— 131	2 500	37 500	— 131	54
— 196	2 500	37 500	— 135	51
— 196	1 700	100 000	— 144	75
— 196	1 700	200 000	— 156	88

Les masses moléculaires sont de l'ordre de $1{,}5.10^6$ ($[\eta] = 5{,}6$).

Nous avons effectué le même traitement thermique sur des échantillons témoins non irradiés. La polymérisation à la fusion conduit à des taux de conversion de 1 à 4 %.

Le polyacétaldéhyde que nous avons obtenu par polymérisation radiochimique est un élastomère comme celui formé par catalyse cationique.

Copolymérisation avec le formaldéhyde. — Nous avons pu copolymériser l'acétaldéhyde et le formaldéhyde liquides à — 80° par irradiation aux rayons γ du ^{60}Co à une intensité de 12 r/mn. La réaction est très rapide, ainsi une dose aussi faible que 14 000 r conduit à des taux de conversion de 100 % pour des mélanges contenant 25 à 50 % de formaldéhyde.

Les copolymères que nous avons obtenus sont aussi des élastomères mais sont plus stables que le polyacétaldéhyde. La copolymérisation ne semble pas s'effectuer, par contre, à l'état solide.

Signalons enfin que le propionaldéhyde qui n'avait pu être polymérisé par catalyse cationique (6) polymérise sous l'action des rayons X dans les conditions expérimentales suivantes : T_{irrad} : — 196° C; intensité : 4 750 r/mn; dose = 570 000 r; degré de conversion : 3 %.

Le polypropionaldéhyde ainsi formé est un élastomère très semblable au polyacétaldéhyde.

(1) M. Letort, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 767.
(2) M. S. Travers, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1936, p. 246.
(3) M. Letort et J. Petry, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 519.
(4) M. Letort et P. Mathis, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 274.
(5) J. Furukawa et coll., *J. Polym. Sc.*, 36, 1959, p. 546.
(6) P. Mathis, *Thèse*, Nancy, 1954.
(7) E. Collinson, F. S. Dainton et H. A. Gillis, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 909.
(8) F. A. Bovey et R. C. Wands, *J. Polymer Sc.*, 14, 1954, p. 113.
(9) C. Chachaty, M. Magat et L. Ter Minassian, *Symposium International de Chimie macromoléculaire*, Moscou, juin 1960.
(10) Y. Cauchois et coll., *J. Phys. Rad.*, 12, 1959, p. 110.

(*Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un uranyle chlorure-bromure de potassium.* Note (*) de MM. **Jacques Prigent** et **Jacques Lucas**, présentée par M. Louis Hackspill.

Un uranyle dichlorure dibromure de potassium est isolé sous forme anhydre et sous diverses formes hydratées. Il se prépare, en particulier, par compression de mélanges de chlorure d'uranyle et de bromure de potassium. L'absorption infrarouge permet de distinguer ce sel complexe des sels d'uranyle.

Un certain nombre d'uranyle halogénure de potassium ont été signalés : $K_2UO_2Cl_4$ [1], $K_2UO_2Cl_4$, $2H_2O$ [2] et $K_2UO_2Br_4$, $2H_2O$ [3].

Aucun uranyle halogénure mixte n'a été isolé.

Le composé $K_2UO_2Cl_2Br_2$ ou ses hydrates nous ont paru prendre naissance par simple pastillage, en vue d'études infrarouge, du chlorure d'uranyle ou de ses hydrates dans le bromure de potassium [4]. Il nous a semblé intéressant d'en tenter la préparation par diverses méthodes et d'en faire une étude systématique.

L'évaporation à 90° C d'une solution aqueuse très acide — 20 % en HCl — de chlorure d'uranyle et de bromure de potassium, à raison de 1 mol UO_2Cl_2 pour 2 de KBr, conduit à des cristaux de formule $K_2UO_2Cl_2Br_2$, H_2O.

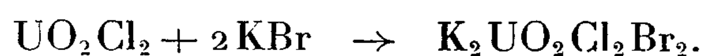
Ce sel complexe, très soluble dans l'eau, s'y dissocie en ses ions constituants qui peuvent être dosés pondéralement. L'analyse chimique donne les rapports : $Cl + Br/U = 4 \pm 0{,}04$ et $Cl/Br = 1 \pm 0{,}01$. Le potassium est dosé par différence.

Le monohydrate perd son eau de cristallisation, sans subir d'autre décomposition, par traitement à 110° C sous courant d'azote pur et sec : la diminution de poids observée et le dosage de l'eau perdue concordent; on obtient $K_2UO_2Cl_2Br_2$.

Ce sel anhydre peut être également préparé par voie sèche : du chlorure d'uranyle et du bromure de potassium sec, en proportion stœchiométrique, sont intimement broyés en atmosphère rigoureusement sèche, en raison de la grande hygroscopicité du chlorure UO_2Cl_2. Le mélange est alors chauffé sous azote jusqu'à 270° C, température à laquelle sa fusion est observée. Après refroidissement le solide obtenu est broyé puis échantillonné dans un tube de verre très fin en vue de l'établissement d'un diagramme Debye-Scherrer.

Le spectre de diffraction X de ce produit est identique à celui que présente le composé anhydre $K_2UO_2Cl_2Br_2$, préparé à partir du monohydrate.

Ce spectre ne comporte aucune raie ni du chlorure d'uranyle [5] ni du bromure de potassium : l'originalité du sel complexe est donc caractérisée sans ambiguïté. Sa réaction de formation est la suivante :



$$UO_2Cl_2 + 2KBr \rightarrow K_2UO_2Cl_2Br_2.$$

Le sel anhydre s'hydrate sous l'action de la vapeur d'eau atmosphérique; le gain maximal de poids correspond à l'addition de 2 mol d'eau par mole de composé anhydre. La courbe d'hydratation en fonction du temps présente du reste une inflexion pour l'addition d'une seule molécule d'eau; on retrouve ainsi le monohydrate signalé précédemment.

Le sel dihydraté est stable à l'air mais perd facilement ses deux molécules d'eau par traitement à 110° C sous courant d'azote.

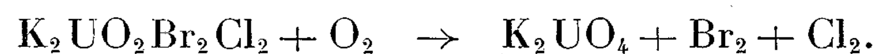
Le spectre X du monohydrate est identique à celui du sel anhydre; le spectre du dihydrate est entièrement distinct du précédent et, comme lui, original.

L'action du chlore sur $K_2UO_2Cl_2Br_2$ à 300° C donne naissance à $K_2UO_2Cl_4$ par substitution du chlore au brome, apportant une confirmation à la formule du composé nouveau :



$$K_2UO_2Cl_2Br_2 + Cl_2 \rightarrow K_2UO_2Cl_4 + Br_2.$$

De même l'oxygène se substitue totalement aux halogènes à une température de 350° C, donnant l'uranate de potassium :



$$K_2UO_2Br_2Cl_2 + O_2 \rightarrow K_2UO_4 + Br_2 + Cl_2.$$

L'uranate a été identifié par son spectre de diffraction X ([6]). Cette réaction constitue une nouvelle méthode de préparation de ce composé, par voie sèche.

Un mode de formation du sel complexe anhydre et de ses hydrates est le pastillage, en atmosphère anhydre, puis sous vide, à température ambiante et sous une pression de 250 kg/cm^2, de mélanges intimes de bromure de potassium et de chlorure d'uranyle, anhydre ou hydraté. Des échantillons de diverses compositions ont été analysés par diffraction X; les résultats les plus intéressants sont obtenus pour de faibles proportions en chlorure d'uranyle : c'est ainsi qu'une pastille formée de $1UO_2Cl_2$, $3H_2O$ pour 10 KBr présente, outre les raies de KBr, les cinq raies les plus intenses du spectre de $K_2UO_2Cl_2Br_2$, $2H_2O$; par contre on n'observe aucune des raies de UO_2Cl_2, $3H_2O$, ce qui prouve que ce chlorure s'est entièrement combiné, sous l'effet de la pression, pour donner le sel complexe dihydraté.

Des conclusions identiques peuvent être tirées de l'examen des spectres d'absorption infrarouge. L'échantillon étudié est pulvérisé et mis en suspension dans une huile Nujol. Le domaine spectral utilisé s'étend de 2 à 15 μ, ce qui permet d'observer à la fois des bandes d'absorption de l'eau d'hydratation et des bandes fondamentales de l'ion UO_2^{++} ou de ses complexes.

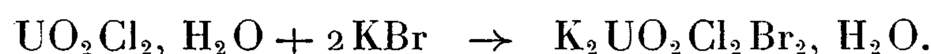
Les hydrates $K_2UO_2Cl_2Br_2$, H_2O, $K_2UO_2Cl_2Br_2$, $2H_2O$ et $K_2UO_2Cl_4$, $2H_2O$ présentent, outre les bandes de l'eau, une bande d'absorption très intense située à 905 cm^{-1}. Dans les variétés anhydres $K_2UO_2Cl_4$ et $K_2UO_2Cl_2Br_2$ la bande des 905 cm^{-1} est décalée à 916 cm^{-1}.

Ces absorptions semblent liées à la fréquence de vibration asymé-

trique ν_3 des ions complexes, qui se trouvent ainsi différenciés, par absorption infrarouge, de l'ion uranyle; ce dernier est en effet caractérisé par une fréquence ν_3 située entre 930 et 960 cm^{-1} (7), (8).

Nos résultats sont à rapprocher de ceux de L. H. Jones (9) qui trouve pour $Cs_2UO_2Cl_4$: $\nu_3 = 920\ cm^{-1}$ et de ceux de Dieke et Duncan (10) qui mettent en évidence, par fluorescence, une fréquence $\nu_3 = 903\ cm^{-1}$ pour le composé $K_2UO_2Cl_4$, $2H_2O$.

Nous croyons utile d'attirer l'attention, après d'autres auteurs (11), (12) et (13), sur les inconvénients que peut parfois présenter la technique du pastillage dans le bromure de potassium, pour les mesures infrarouges. Ainsi le chlorure UO_2Cl_2, H_2O, en suspension dans le Nujol, présente une bande intense à 948 cm^{-1} (14); elle disparaît après pastillage dans le bromure de potassium et est remplacée par une bande intense à 905 cm^{-1}. Cette anomalie s'explique, d'après ce qui précède, par une transformation :



$$UO_2Cl_2, H_2O + 2KBr \rightarrow K_2UO_2Cl_2Br_2, H_2O.$$

Le spectre observé est alors celui du sel complexe.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

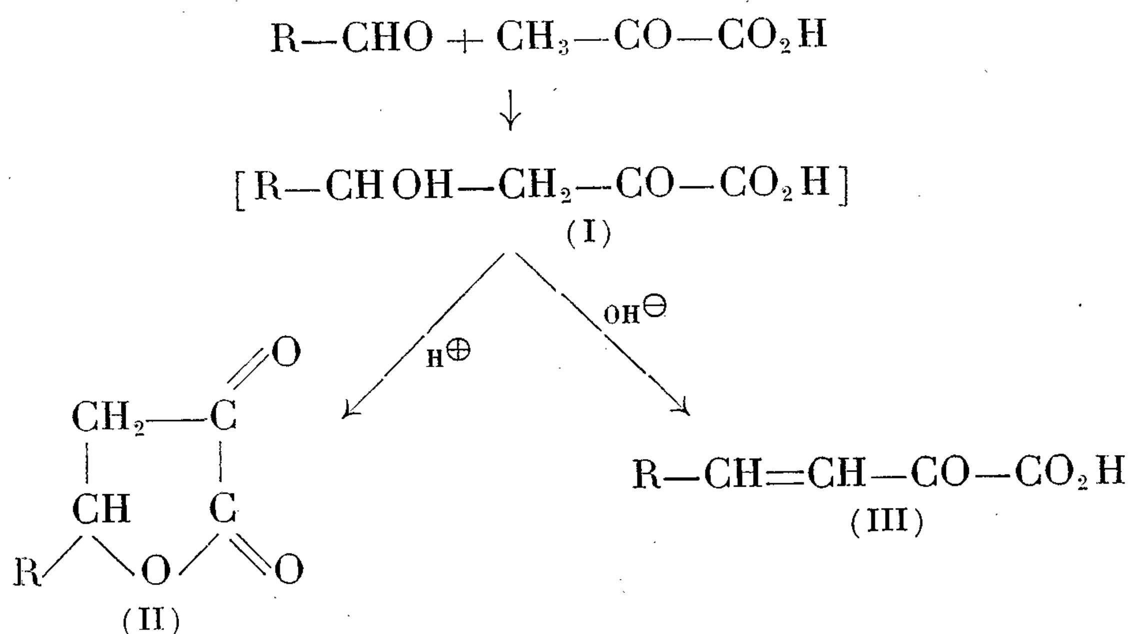
(1) J. Aloy, *Bull. Soc. Chim.*, 25, 1901, p. 153.
(2) J. J. Berzélius, *Pogg. Ann.*, 1, 1824, p. 359.
(3) R. Sendtner, *Ann.*, 195, 1879, p. 325.
(4) J. Prigent, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1737.
(5) J. J. Katz et E. Rabinowitch, *The Chemistry of uranium* (part I), N. N. E. S., Div. 8, 5, 1951, p. 579.
(6) *Index to the X-Ray powder Data file*, A. S. T. M., 1959, p. 42.
(7) G. K. T. Conn et C. K. Wu, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 1938, p. 1483.
(8) J. Lecomte et R. Freymann, *Bull. Soc. Chim.*, 8, 1941, p. 622.
(9) L. H. Jones, *Spectrochim. Acta*, 11, 1959, p. 409.
(10) G. H. Dieke et A. B. F. Duncan, *Spectroscopic properties of uranium compounds*, N. N. E. S., Div. 3, 2, 1949, p. 65.
(11) J. Lecomte, *Hand. Physik*, 26, 1958, p. 325.
(12) J. Buur Jensen, *Dansk. Tidsskr. Farm.*, 33, 1959, p. 33.
(13) H. Röpke et W. Neudert, *Z. Anal. Chem.*, 170, 1959, p. 78.
(14) J. Prigent et P. Caillet, Travaux non publiés.

(*Laboratoire de Chimie minérale B, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de l'acide pyruvique avec des aldéhydes aliphatiques. Préparation et propriétés de la céto-2 n-hexyl-4 butyrolactone et de l'acide céto-2 n-hepténoïque-3.* Note (*) de M. **Camille G. Wermuth**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation d'aldéhydes aliphatiques avec l'acide pyruvique conduit, en milieu polaire acide, aux céto-2 alcoyl-4 butyrolactones, en milieu polaire basique, aux acides alcoylidène-pyruviques.

Nous avons précisé ([1]) que dans un milieu réactionnel très polaire, la condensation des aldéhydes gras avec l'acide pyruvique conduisait, entre autres, par l'intermédiaire d'un α-cétoacide γ-hydroxylé non isolé (I), soit à une α-cétobutyrolactone γ-substituée (II), soit à un α-cétoacide β-γ-éthylénique (III).



1. Étude d'une α-céto γ-alcoyl γ-butyrolactone. — Lorsqu'on condense de l'acide pyruvique libre avec un aldéhyde en milieu acide (SO_4H_2, PO_4H_3, ClH, BF_3), le cétol formé (I) se cyclise en cétolactone (II) du même type que les « oxolactones » décrites par Erlenmeyer en série aromatique ([2]). Dans nos essais en milieu acide nous nous sommes pratiquement limités au cas où l'aldéhyde est le *n*-heptanal. La lactone cétonique correspondante est alors la céto-2 *n*-hexyl-4 butyrolactone (II, R = *n*-C_6H_{13}), que nous avons préparée avec un rendement de 20 à 25 % par la méthode suivante :

Mode opératoire. — Un mélange de 14 ml (0,2 mole) d'acide pyruvique récemment distillé et de 28 ml (0,2 mole) de *n*-heptanal est ajouté goutte à goutte à 50 ml d'acide sulfurique (d = 1,84), refroidi dans un bain de glace et constamment agité. Cette addition doit durer de 20 à 30 mn.

Après ce temps le mélange réactionnel fortement coloré est versé dans 100 ml d'eau glacée et extrait plusieurs fois à l'éther. Les fractions éthérées sont lavées avec une solution de bicarbonate de potassium, puis avec de l'eau distillée. Après séchage sur sulfate de magnésium, ajouter un peu d'hydroquinone et distiller, d'abord le solvant à la trompe, ensuite, sous vide plus poussé, un produit de dimérisation du *n*-heptanal ($É_{0,5}$ 100-110°), puis la cétolactone ($É_{0,01}$ 114-116°).

Par rectification de cette dernière fraction, nous avons obtenu un produit presque blanc, fondant vers 25-27°, mais restant facilement en surfusion; il donne une coloration rouge avec le perchlorure de fer en milieu alcoolique.

Analyse : $C_{10}H_{16}O_3$; α-céto γ-*n*-hexyl γ-butyrolactone, P. M. 184,2; calculé %, C 65,2; H 8,69; trouvé %, C 65,4; H 8,76.

Afin d'identifier avec certitude ce composé, nous l'avons comparé à un échantillon authentique de α-céto γ-*n*-hexyl γ-butyrolactone que nous avons synthétisée selon la méthode décrite par Schinz et Rossi [3] et pour lequel nous avions retrouvé les caractéristiques physicochimiques indiquées par ces auteurs.

	Notre lactone.	Témoin préparé selon [3].
Point d'ébullition (mm Hg)..........	115-116°/0,01	121°/0,08
Indice de réfraction................	n_D^{19} 1,4782	n_D^{17} 1,4799
Sceptres infrarouges............. ..	Superposables	
Point de fusion du dérivé *p*-nitrobenzoylé........................	73° (F_{mixte} 73°)	73°

2. Étude d'un α-cétoacide β-γ-éthylénique. — En série aliphatique, des représentants simples de ces acides n'ont pas encore été étudiés. On ne connaît que quelques α-cétoacides polyinsaturés [4], [5] ou polyhydroxylés [5].

En milieu polaire basique l'emploi d'aldéhydes aliphatiques normaux, tels que le *n*-butanal ou le *n*-heptanal, s'est avéré être très décevant. En effet, le cétoacide éthylénique attendu n'est obtenu qu'avec des rendements de l'ordre de 5 %, à côté de nombreux produits plus condensés. En particulier prédomine l'acide résultant de l'union de 2 mol d'aldéhyde à 1 mol d'acide pyruvique. A titre d'exemple nous citons la préparation de l'acide céto-2 *n*-hepténoïque-3 (III, R = *n*-C_3H_7) :

Mode opératoire. — A un mélange, agité et refroidi à 0°, de 35 ml (0,5 mole) d'acide pyruvique et de 200 ml d'alcool à 95°, on ajoute, par petites fractions, 56 ml (0,55 mole) de diéthylamine anhydre puis 53 ml (0,60 mole) de *n*-butanal.

On abandonne le mélange 6 h à + 4° puis 18 h à 20°. Après ce temps il est acidifié par de l'acide sulfurique dilué et débarrassé de l'alcool par distillation sous pression réduite.

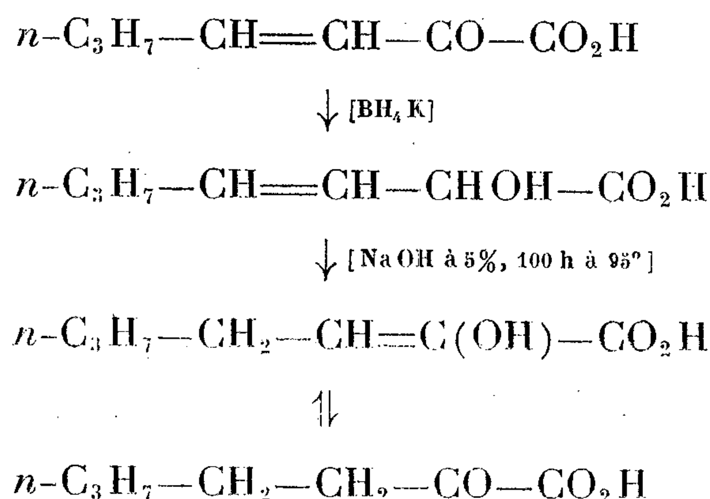
Le résidu, dilué de son volume d'eau, est séparé en neutres et acides par le traitement habituel à l'éther et au bicarbonate de potassium.

La fraction acide est distillée sous vide en présence de 0,2 g d'hydroquinone; on recueille 4 à 5 g du produit cherché ($É_{0,5}$ 85-86°) puis environ 8 g du dérivé plus condensé ($É_{0,5}$ 134°; n_D^{21} 1,4912). Un début de décomposition est inévitable.

La rectification de la première fraction fournit 3,2 à 3,8 g d'acide pur, distillant à 55°/0,04 mm.

L'acide céto-2 *n*-hepténoïque-3 est un liquide jaune à odeur piquante. Avec le perchlorure de fer en milieu alcoolique il donne une coloration brun-verte virant au violet intense par addition d'eau. Constantes physiques : $É_{0,4}$ 55°; d_4^{18} 1,070; n_D^{18} 1,4747. Réfraction moléculaire : calculé 35,6; trouvé 36,4. Poids moléculaire acidimétrique : Théorie 142; trouvé 145. 2.4-dinitrophénylhydrazone : paillettes rouge orangé F 153 et 178°.

La constitution de ce composé a été mise en évidence par sa transformation en acide α-cétoheptanoïque par une suite de réactions découverte par Fittig (6), largement mise à profit par Cordier (7) en série aromatique et schématisée ci-dessus :



Le rendement total de cette transformation est de l'ordre de 40 %. L'acide α-cétoheptanoïque obtenu a été comparé à un échantillon préparé selon la méthode de Wislicenus (8) modifiée par Schreiber (9) :

	Notre produit.	Témoin préparé selon (9).
Point d'ébullition (mm Hg)	55-56°/0,03	87°/6
» de fusion	27°	29°
» de fusion de l'oxime	128° (F_{mixte} 128°)	128°
Spectres infrarouges des oximes	Superposables	

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) P. Cordier, J. Schreiber et C. G. Wermuth, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1668.

(2) C. Erlenmeyer et N. Knight, *Ber.*, 27, 1894, p. 2222.

(3) H. Schinz et A. Rossi, *Helv. chim. Acta*, 31, 1948, p. 1959.

(4) Fischer et Wiedemann, *Liebig's Ann.*, 513, 1934, p. 251.

(5) Sen et Sen, *J. Indian. Chem. Soc.*, 11, 1934, p. 411.

(6) R. Fittig et N. Petkow, *Ann. Chem.*, 28, 1898, p. 299.

(7) P. Cordier, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 564.

(8) Wislicenus et Munzesheimer, *Ber. der deutsch Chem. gesel.*, 31, 1898, p. 55.

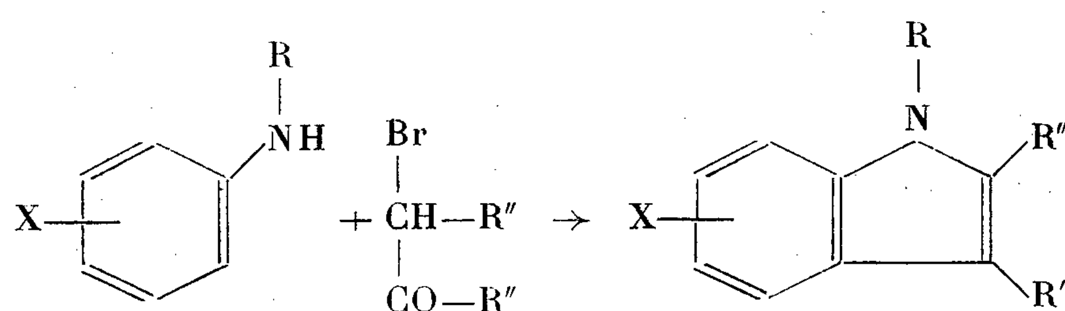
(9) J. Schreiber, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1361.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, 2, rue Saint-Georges, Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la débenzylation de* N-*benzylindoles.* Note (*) de MM. **Marc Julia, Philippe Manoury** et **Jean Igolen**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Des indoles N-benzylés, portant diverses fonctions, ont été débenzylés par le sodium dans l'ammoniac liquide.

Nous avons récemment décrit une méthode de préparation d'acides indolyl-3 acétiques N-substitués à partir d'amines aromatiques secondaires et d'esters β-cétoniques γ-halogénés ([1]). Cette méthode commode ne s'appliquant pas



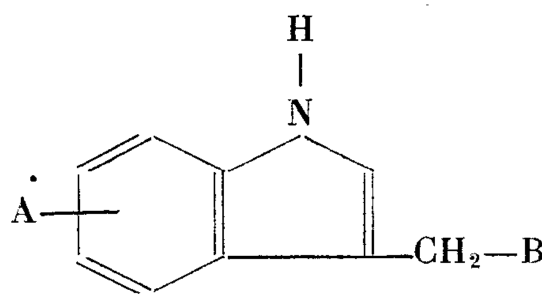
lorsque $R = R'' = H$ dans les formules ci-dessus, on ne pouvait jusqu'ici accéder d'une façon analogue aux acides indolyl-3 acétiques non substitués sur l'azote.

Nous avons pu obtenir ces derniers en employant la méthode précédente avec des amines aromatiques N-benzylées et détachant ensuite le radical benzyle.

Les radicaux benzyle sont en général facilement détachés d'un azote qui les porte par hydrogénolyse catalytique ([2]). Cette méthode ne nous a donné ici que de mauvais résultats; Plieninger ([3]) l'a également constaté.

Par contre, la méthode de débenzylation par action du sodium dans l'ammoniac liquide ([4]) nous a donné satisfaction : le N-benzylscatole ([5]) a donné avec un rendement de 50 % le scatole F 84-85° non abaissé par mélange avec un échantillon authentique.

Nous avons préparé, par débenzylation des dérivés N-benzylés correspondants, des indoles portant diverses fonctions.



	A.	B.		F (°C).	Rdt %.
Acides	H................	COOH		167 (*)	83
	méthoxy-5........	COOH		148 [litt. ([6]), 150]	80
	méthoxy-6........	COOH	(I)	163-165 (*)	85
Amides	H................	$CO—NH_2$		150 [litt. ([9]), 151]	90
	méthoxy-5........	$CO—NH_2$		183 $C_{11}H_{12}O_2N_2$	90
	méthoxy-6........	$CO—NH_2$	(II)	173-174 $C_{11}H_{12}O_2N_2$	87

	A.	B.	F (°C).	Rdt %.
Alcools	méthoxy-6........	CH_2OH (III)	94-95 (*)	78
Amines	H................	CH_2NH_2	114 [litt. (7), 116]	70
	méthoxy-5........	CH_2NH_2	119 [litt. (13), 120-122]	80

(*) Identique à un échantillon authentique.

Nous avons utilisé cette méthode pour résoudre un problème d'orientation. La synthèse du type Bischler à partir de N-benzyl *m*-anisidine et de γ-bromoacétylacétate d'éthyle, qui peut conduire au N-benzyl indolyl-3 acétate d'éthyle portant le méthoxy en -4 ou en -6, nous a donné (par ébullition des réactifs dans l'alcool 66 h) un seul ester (85 %, $É_{0,2}$ 210-214°) qui est le méthoxy-6. La saponification donne en effet un acide F 129-131°, $C_{18}H_{17}O_3N$, 80 % qui a été débenzylé en acide méthoxy-6 indolyl-3 acétique (I) $C_{11}H_{11}O_3N$, 85 %, F 163-165° non abaissé par mélange avec un échantillon F 163-164° [litt. (8), F 163-164°] préparé à partir de méthoxy-6 indole et présentant une dépression par mélange avec l'acide méthoxy-4 indolyl-3 acétique F 172-174°, $C_{11}H_{11}O_3N$ préparé à partir de méthoxy-4 indole.

L'acide (I) a été transformé par la méthode à l'anhydride mixte carbonique (10) en son amide F 150-151°, $C_{18}H_{18}O_2N_2$, 75 %, qui a été débenzylé en (II), F 173-174°, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, 87 % et celui-ci réduit par l'hydrure de lithium et d'aluminium en méthoxy-6 tryptamine $C_{11}H_{14}ON_2$, 65 %, F 138-139° non abaissé par mélange avec un échantillon authentique (11).

Le N-benzyl méthoxy-6 indolyl-3 acétate d'éthyle a été réduit de même en alcool correspondant (caractérisé par un dinitro-3.5 benzoate, F 136-138°, $C_{25}H_{21}O_7N_3$) qui a été débenzylé en méthoxy-6 tryptophol (III) identique à un échantillon authentique (12).

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) M. JULIA et G. TCHERNOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 741; M. JULIA, J. IGOLEN, M. FÉLIX et J. JACOB, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1741.

(2) W. H. HARTUNG et R. SIMONOFF dans *Organic Reactions*, VII, J. Wiley and Sons, New-York, 1953, p. 263.

(3) H. PLIENINGER, *Ber. der deutsch. Chem. gesel.*, 87, 1954, p. 127.

(4) V. DU VIGNEAU et O. K. BEHRENS, *J. Biol. Chem.*, 117, 1937, p. 27.

(5) E. F. J. JANETZKY, P. E. VERKADE et J. LIESTE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 65, 1946, p. 193.

(6) B. ASERO, V. COLO, V. ERSPARMER et A. VERCELLONE, *Ann.*, 576, 1952, p. 69; B. ASERO, V. COLO et A. VERCELLONE, *Farmaco*, 11, 1956, p. 219.

(7) J. THESING et F. SCHUELDE, *Ber. der deutsch. Chem. gesel.*, 85, 1952, p. 324.

(8) S. P. FINDLAY et G. DOUGHERTY, *J. Org. Chem.*, 13, 1948, p. 560.

(9) H. R. SNYDER et F. J. PILGRIM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3770.

(10) R. A. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 874; J. R. VAUGHAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3547.

(11) R. B. WOODWARD, F. E. BADER, H. BICKEL, A. J. FREY et R. W. KIERSTEAD, *Tetrahedron*, 2, 1958, p. 1.

(12) R. C. ELDERFIELD et B. A. FISCHER, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 949.

(13) H. WIELAND, W. KONZ et H. MITTASCH, *Ann.*, 513, 1934, p, 20.

(*Service de Chimie thérapeutique, Institut Pasteur.*)

GÉOLOGIE. — *Contribution à l'étude géologique du Précambrien inférieur (système du Paramaca) dans le bassin du Lawa.* Note de MM. **Felice C. Jaffé**, **Howard W. Jaffé**, **Claude E. Pellaton** et **Pierre Sublet**, présentée par M. Paul Fallot.

On a reconnu dans le bouclier précambrien guyanais les systèmes du Paramaca (Précambrien inférieur), du Bonidoro, et de l'Orapu (Précambrien supérieur) (1). Le complexe de base du bouclier est constitué par le système de l'île de Cayenne, ou Hyléen. Une importante phase de venues granitiques (granite et migmatite guyanais) succède au Paramaca. Celui-ci est souvent séparé du granite Guyanais par une zone migmatitique à structure complexe.

Nous avons été amenés à étudier à l'échelle régionale de larges parties du système du Paramaca en Guyane française. Nous nous limiterons ici à l'exposé préliminaire des résultats de nos études dans le bassin du Lawa.

On appelle fleuve Lawa le cours moyen du Maroni qui fait frontière entre la Guyane française et le Surinam. Plusieurs auteurs ont poursuivi des études dans le bassin de ce fleuve (2) à (5). Pour les noms topographiques, *voir* Coudert (2).

Une grande partie du bassin du Lawa est occupé par des formations appartenant au système du Paramaca qui débordent d'ailleurs dans le bassin du fleuve Mana où l'on peut les suivre jusqu'à la mine d'or de Sophie et au centre d'orpaillage de Saül.

Le Paramaca couvre une surface d'environ 5 000 km². Entre ses différentes chaînes, on connaît plusieurs petits synclinaux appartenant au Bonidoro. A ce propos, nous ne signalerons que la découverte du conglomérat de base de ce système sur une longueur de 7 km, dans la région du Grand Inini.

Le Granite guyanais entoure complètement le Paramaca des bassins du Lawa et de la Mana, qui comporte les quatre séries suivantes :

Paramaca inférieur	Paramaca supérieur
Série sédimentaire	Série volcanique Gabbro-norites
Amphibolites *sensu lato*	

La série sédimentaire est généralement attribuée au Paramaca inférieur. Les roches qui la composent se localisent surtout dans les bassins du Grand Inini et du Tampoc, et sur la rive droite du Petit Abounamy. On y observe des quartzites et des schistes. D'importantes variations latérales de faciès

ont été notées. Ainsi, la série sédimentaire du Grand Inini, essentiellement quartzitique aux environs de Degrad Fourmi, devient progressivement schisteuse vers le village Kelchar, 37 km à l'aval.

La plus grande accumulation de sédiments a lieu dans le massif des monts Attachi Bacca (782 m). Nous y avons reconnu des schistes et quartzites charbonneux, des schistes chloriteux, des quartzites fins stratifiés et compacts, et des quartzites à amphiboles. Deux pointements granitiques, vers le sommet et sur le flanc sud, sont en relation, l'un avec des amphibolites fines, l'autre avec des quartzites à amphiboles.

Le Paramaca supérieur est caractérisé par une intense activité volcanique : Les lames andésitiques y occupent une place importante. De rares dacites et diabases furent observées.

Les roches pyroclastiques sont très répandues. Notons des tufs grossiers, des tufs lithiques, des cendres volcaniques dévitrifiées et des tufs finement stratifiés déposés en milieu aqueux (tufs de la montagne Bellevue).

Les brèches volcaniques abondent dans la partie sud du bassin (région de Dorlin). Elles sont rares près du fleuve Lawa.

Signalons, en outre, l'existence de quelques petits pointements de monzonite quartzifère, dans les roches volcaniques au Nord du village de Cormontibo. L'un d'eux se situe au sein d'une zone fortement orpaillée ([6]). Ces roches grenues peuvent être considérées comme un faciès particulier du granite guyanais sous-jacent.

Les roches volcaniques ont été faiblement modifiées par dynamométamorphisme, et par des activités hydrothermales.

Il est malaisé d'établir avec précision la limite entre la série sédimentaire et la série volcanique. Il arrive, en effet, que des roches volcaniques soient prises entre des sédiments, et l'on connaît aussi le cas de zones sédimentaires dans des régions à caractère essentiellement volcanique. Il semble fort probable que l'activité volcanique ait débuté avant la fin de la phase sédimentaire, et que d'autre part, celle-ci se soit poursuivie tout au moins localement pendant la phase volcanique. On ne doit pas non plus exclure *a priori* la possibilité d'un style tectonique en écailles, qui aurait pu rapprocher par contact anormal des roches sédimentaires et volcaniques d'âge différent. Malheureusement, les conditions extrêmement défavorables d'affleurements, typiques des pays tropicaux, rendra difficile de prouver l'existence d'un style tectonique bien déterminé.

Les gabbros-norites sont représentés surtout dans la partie surinamienne du bassin du Lawa. Ils sont probablement du même âge que les roches volcaniques, dont ils constituent l'équivalent intrusif profond.

Les amphibolites forment en bordure du Paramaca une ceinture presque continue, dont la largeur oscille entre 1 et 2 km. Dans la partie surinamienne du bassin, cette ceinture constitue les monts Fatou Swieti. Elle présente un hyatus dans la zone au Nord de la crique Eau Claire, jusqu'au centre d'orpaillage de Dorlin, sur une distance de 40 km environ, et il faudra

expliquer ectte anomalie. De même, nous n'avons observé que peu d'amphibolites dans la région du Tampoc, où le Paramaca semble être posé sur des paragneiss attribués tantôt à l'Hyléen, tantôt à un faciès plus métamorphique du Paramaca. Le passage des roches volcaniques aux amphibolites a été observé dans la région au Nord de Degrad Bois Blanc.

Nous sommes amenés à considérer les amphibolites comme le produit d'une amphibolitisation à grande échelle provoquée par le granite encaissant. Elles peuvent donc être d'origine ortho ou para selon qu'elles se situent au voisinage de roches volcaniques ou sédimentaires. L'énoncé de cette hypothèse ne nous fait pas perdre de vue que l'interprétation génétique des amphibolites constitue, sans doute, l'un des problèmes géologiques les plus délicats qui se posent actuellement dans le bouclier guyanais.

(1) B. CHOUBERT, *Mémoires de la carte géologique détaillée de la France, Département de la Guyane française*, Paris, 1959, p. 9.

(2) P. COUDERT, *ibid.*, Paris, 1959, p. 5.

(3) M. LORETAN, *ibid.*, Paris, 1959, p. 31.

(4) R. IJZERMAN, *Outline of the geology and petrology of Suriname*, The Hague, 1931.

(5) H. T. L. VAN EIJK, *Some remarks about the distribution of gold in the Upper Lawa Region, Fifth Interguiana Geological Conference*, Georgetown, 1959.

(6) T. VOLKER, *B. R. G. M.*, Communication orale.

(Société du Manganèse de Guyane, Union Carbide Ore Company.)

GÉOLOGIE DE LA MÉDITERRANÉE. — *La faune des poudingues de Roquebrune (Alpes-Maritimes).* Note (*) de M. **Georges Iaworsky** et M. **M. Curti**, transmise par M. Jacques Bourcart.

Les poudingues de Roquebrune-Cap-Martin (Alpes-Maritimes) ont été étudiés à maintes reprises depuis 100 ans, et toujours attribués au Pliocène, même au Pliocène supérieur par comparaison avec ceux du Var. Mais leur faune restait inconnue. Maury (1937) ([1]) avait signalé dans une zone sableuse en face de Roquebrune un gros Pecten à grande coquille sans donner une détermination spécifique. Un de nous (G. Iaworsky, 1959) a publié récemment ([2]) la découverte d'une coquille de *Chlamys* de petites dimensions qu'on a pu rapprocher de *Chlamys bollenensis* Mayer du groupe *scabrella*.

Depuis, la prospection méthodique des affleurements des poudingues, à l'Est du vallon de Ramengao, du bord de mer jusqu'à Roquebrune-Village (altitude, 240 m) nous a permis de recueillir une faune plus abondante. Certes, un grand nombre de fragments de *Pectinidés*, d'*Ostrea* et d'*Anomia*, trouvés à tous les niveaux, roulés et usés, de Pryozoaires en colonies isolées, difficiles à dégager d'un ciment grossier calcaro-siliceux ne sont pas faciles à déterminer. Mais quelques échantillons mieux conservés permettent d'avancer des déterminations assez précises. Nous allons les énumérer en commençant par le point le plus haut par rapport au niveau de la mer.

1. *Spondylus crassicostatus* Lmk : Une valve droite (le sommet manque) et plusieurs fragments dont un sommet (déterminés par M. Lecointre), trouvés le long de la R. N. 559, à l'altitude de 100 m.

2. Deux dents de Lamnidé déterminés par J. P. Lehman.

3. *Chlamys latissima* Brocchi, var. *nodosiformis* de Serres : Plusieurs fragments dont une valve gauche presque entière : les bords latéraux sont fortement excavés, le postérieur descend plus bas; un fragment de valve droite avec le bord postérieur très excavé (trouvés dans une passée sableuse le long de la R. N. 559, altitude, 90 m).

4. *Chlamys latissima* Brocchi : Une valve gauche, très usée, trouvé à peu près au même endroit.

5. *Chlamys submalvinae* Blanck. : Deux valves droites sans oreilles et deux ou trois fragments, déterminés par M. G. Demarcq (trouvés le long de la R. N. 559 à une cinquantaine de mètres à l'Ouest).

6. *Chlamys gentoni* Font : Deux valves, déterminés par M. G. Demarcq.

7. *Ostrea boblayei* (Desh.) Auct. : Une valve bien conservée, déterminée par M. P. Mars (trouvé à l'Est du pont inférieur de Ramengao, à l'altitude de 50 m).

8. *Anomia costata* Hoernes (non Brocchi) : Un fragment déterminé par D. Mangin (trouvé à l'altitude de 5 m, plage de Cabbé).

La présence de *Chlamys nodosiformis* dans ce poudingue, noté sur la carte géologique, comme Pliocène est insolite. D. Mangin et L. Ginsburg (1956) ([3]) ont signalé ce fossile dans le Helvétien de Vence (Alpes-Maritmes). Ailleurs on la trouve aussi dans le Tortonien (P. Roger, 1939) ([4]). Mais personne, à notre connaissance, ne l'a signalée dans le Pliocène. L'erreur de détermination est peu probable : Mlle D. Mangin a mis sa collection à notre disposition, et a bien voulu rapprocher nos échantillons à ceux de Vence.

D'autre part, la présence de *Chlamys submalvinae* Blanck. et de *Chlamys gentoni* Font renforce l'impression que l'âge des poudingues de Roquebrune pourrait être plus ancien qu'on le croyait jusqu'ici, Ce qui nous permet de poser la question : ne sont-ils pas miocènes ? Ce qui entrainerait des conséquences importantes au point de vue paléogéographique et tectonique.

Espérons que les recherches ultérieures nous permettent de répondre à ces questions.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) M. MAURY, Excursion à Gorbio le 4 mars 1937 (*Riviéra scientifique*, 1937, p. 53).

(2) G. IAWORSKY, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1959, p. 213.

(3) L. GINSBURG et Mlle D. MANGIN, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3094.

(4) J. ROGER, *Le Genre Chlamys*, 1939, p. 41 et 43.

(*Musée d'Anthropologie préhistorique de Monaco.*)

MORPHOLOGIE. — *Les glacis dans le bassin supérieur de l'Arc.* Note (*) de MM. **Adrien Billerey**, **Jean Dresch** et M[lle] **Hélène de France**, transmise par M. Jacques Bourcart.

Trois zones de glacis s'individualisent dans le haut bassin de l'Arc : celle de la façade méridionale de la montagne Sainte-Victoire qui s'étend de Saint-Antonin à l'Est de Puyloubier, celle du versant méridional du plateau du Cengle, celle qui, de la cuesta danienne ou de ses prolongements orientaux, descend vers la basse plaine de l'Arc. Tout à fait à l'Est de Puyloubier à Pourrières et jusqu'à l'Arc, ces trois zones se confondent. Dans la première, une douzaine de glacis constituent l'originalité morphologique du contact entre la montagne et le plateau ou la plaine; par contre, dans la seconde, un glacis spectaculaire semble un cas aberrant; dans la troisième, des glacis immenses avec leurs ruines composent tout le relief dans ses grandes lignes comme dans ses moindres détails. La multiplicité des niveaux, de profil variable, et surtout la variété des couvertures que caractérisent d'incessantes modifications latérales et longitudinales, tels sont les faits principaux qu'il convient d'expliquer.

On distingue en effet les types suivants : glacis d'érosion, glacis pavés, glacis d'accumulation, glacis encroûtés.

Le glacis d'érosion le plus vaste, celui des Ruines, à 1200 m au Sud-Est de Puyloubier, descend de 2 Gr vers Piconin; vers l'Ouest au bout de 200 m il se termine par une butte (310 m) où, tronqués, des grès plongent de 13 Gr vers le Sud; tout autour affleurent les argiles du Danien inférieur; vers l'Est, sous un sol épais, le glacis s'étale jusqu'au-dessus des terrasses de la vallée de Piconin (291 m). Mais ce glacis s'emboîte à l'amont dans une haute surface caillouteuse (334 m) qui s'ébauche au pied de la chaîne. L'extrémité Est du glacis de la Carrière tranche à 467 m, sur 120 m de long et 70 de large, par une surface plane inclinée de 2,5 Gr, les calcaires cariés de Langesse dont l'épaisseur varie de 3 à 6 m.

Les glacis d'érosion revêtus d'un mince pavage sont beaucoup plus nombreux. En dehors des cônes rocheux, où roulèrent jadis les éboulis, cônes mal raccordés aux talus rocheux de la montagne taillés dans les brèches bégudiennes et le Valanginien, cônes tranchant les brèches et calcaires thanétiens redressés à la verticale, les plus caractéristiques se localisent à l'Est du glacis de Saint-Antonin. Le glacis Nu, qui naît en dessous des crêtes thanétiennes à 490 m, tranche des alternances de brèches et de marnes quasi verticales; sa couverture est très mince (30 cm). Très hétérométrique, elle se compose de blocs et d'éléments moyens très anguleux sur des pentes de 9 et 5 Gr; elle est surtout hétérogène, puisque s'y mêlent morceaux de brèches thanétiennes et bégudiennes, calcaires de Saint-Marc, Danien et Jurassique, preuve d'un ancien passage par-dessus les crêtes thanétiennes. Apparaît aussi suggestive, la partie supérieure du glacis du Tracé Noir qui tranche les mêmes formations; mais l'esquille de brèches thanétiennes verticales (7 m L × 4 l × 3 h) au-dessus d'une surface parfaitement plane et inclinée de 5 Gr vers le Sud-Sud-Ouest mesure les limites de l'érosion; le pavage, de 30 cm au Nord-Ouest, est aussi hétérométrique

et hétérogène que celui du glacis précédent. Les sources de l'alimentation essentielle ont été coupées depuis longtemps.

Parmi *les glacis d'accumulation*, très fréquents vers l'Est et vers l'Arc, le plus typique, celui de Saint-Privat, à 1500 m à l'Est de Rousset, s'étend vers le Sud sur 1600 m, remarquablement plat, avec une pente de 1,5 Gr. Le pavage superficiel très dense, blocs espacés de 1 m, éléments moyens légèrement émoussés, petits et tout petits cailloutis anguleux, surprend par son hétérogénéité : galets souvent éclatés des poudingues de la Galante, morceaux de brèche récente et de grèze périglaciaire, de grès pourri, de calcaires de Rognac et de Langesse, prouveraient la fossilisation de la cuesta danienne par des matériaux venus du Cengle si le raccord n'était pas déjà visible à l'Est. A 400 m en aval où la largeur atteint 1 km, s'accumulent sur plus de 2 m de petits éléments à peine émoussés dans une rare matrice jaune et une couche où les éléments hétérométriques se noient dans une abondante pâte jaune brun; localement, des éléments fins, homométriques, serrés, parfois cimentés, s'ordonnent en lits subhorizontaux (30 cm). Au glacis de Clément, à l'Ouest de Puyloubier, sur plus de 2,5 m au-dessus des grès bégudiens reposent de fines argiles rouges, de petits cailloux homométriques, une couche à éléments hétérométriques avec blocs, des poches d'argile limoneuse, une zone de pierraille fine homométrique, un horizon d'argile limoneuse, enfin une couche épaisse à éléments très hétérométriques avec blocs. L'épaisseur de ces couvertures, la grosseur insolite de certains éléments fort loin des hautes falaises, la présence d'horizons très contrastés, démontrent la variété, la complexité et l'ampleur des épisodes morphoclimatiques.

Les plus originaux, en dehors des glacis d'érosion en roches calcaires, sont les *glacis encroûtés* par des brèches, des grèzes périglaciaires, des encroûtements et de pures croûtes zonaires : les plus importants sont ceux de Saint-Antonin, des Pins, des Oiseaux, de la Carrière, de Puyloubier, de Saint-Pons, ceux du Cengle et du Défens.

La couverture de brèches d'écroulements et d'éboulements du glacis de Saint-Antonin impressionne par ses dimensions, son épaisseur de plusieurs dizaines de mètres, par des blocs calcaires cyclopéens inclus dans les brèches à 700 m de la montagne. Celle du haut glacis des Oiseaux entasse sur 1 à 5 m des grèzes périglaciaires et des brèches récentes, soit à éléments très hétérométriques dans un abondant ciment jaune, soit à cailloutis fins homométriques et anguleux presque sans matrice; cette épaisse carapace retarde l'intense ravinement latéral et frontal. Sur le haut glacis de la Carrière, reposant sur des brèches thanétiennes verticales, masquées par des blocs éboulés de calcaires et de brèches bégudiennes, des coulées de grèzes périglaciaires et de brèches récentes de 4 à 5 m sont lardées de plusieurs niveaux d'encroûtements. Du moins, les encroûtements les plus caractéristiques et les plus massifs cuirassent-ils le cône des Pins, la butte des Oiseaux, les glacis de Puyloubier et de Saint-Pons; c'est au Défens qu'ils revêtent leur plus grande extension : le glacis s'y déploie d'Ouest en Est sur 500 m et du Nord au Sud sur 900 m avec une pente de 0,5 Gr seulement.

C'est le glacis du Cengle qui fournit cependant l'exemple le plus original, puisque sa couverture recèle à la fois grès, brèches récentes, grèzes périglaciaires, argiles limoneuses, encroûtements, croûtes zonaires. Isolé du Cengle par une dépression où s'étale un ancien niveau très raviné, par delà une sorte de cône où gisent d'énormes blocs ($7 \times 7 \times 3$ m), une seconde section dont la pente est de 4,5 Gr, permet d'observer à l'Est la coupe suivante :

Sur des bancs de calcaires marneux vitrolliens plongeant vers le Nord-Nord-Est de 9 Gr reposent inclinés vers le Sud : 1° 20 cm de marnes gréseuses très fines, rouge sombre; 2° de 30 à 45 cm de grès rouge avec poches argileuses ou bréchiques; 3° de 30 à 50 cm de brèches à ciment gréseux où dominent de petits éléments anguleux; 4° une alter-

nance de lits de brèches à éléments hétérométriques (25 cm) et de lits d'argiles (20 cm); 5° une couche d'argile rouge limoneuse qui s'amincit et disparaît vers le Sud; 6° sur 75 cm, en surplomb, un encroûtement irrégulier; 7° une zone à éléments très hétérométriques avec blocs dans une abondante matrice rouge (1,5 m) s'interrompant assez brusquement au milieu du glacis; 8° surtout développée à l'aval, une succession de brèches, d'encroûtements et de croûtes sur 2 m; à la base du glacis où la coupe est plus simple, des croûtes blanches extrêmement résistantes forment plusieurs lits de 3 cm d'épaisseur avec diramations et changements d'inclinaison au sein des encroûtements; celles qui ourlent le versant occidental sont plus épaisses, plus nombreuses, en surplombs répétés.

Un même glacis revêt en général des aspects très divers : à l'extrémité de celui de la Carrière par exemple, latéralement sur 150 m, se succèdent glacis d'accumulation à éléments fins, glacis d'érosion dans les marnes, glacis d'accumulation à éléments grossiers, glacis d'érosion en roches calcaires. Longitudinalement, se succèdent fréquemment : glacis d'érosion, glacis pavé, glacis d'accumulation qui, par exemple au Tracé Noir, atteint plusieurs mètres d'épaisseur à 400 m du sommet. On passe, comme à Saint-Privat, du glacis d'accumulation à l'amont au glacis d'érosion à l'aval; celui-ci tombe sur une haute terrasse à 240 m par un talus raide où apparaissent argiles et grès bégudiens plongeant vers le Nord; la haute terrasse, à pente transversale est forte, domine la basse terrasse par un talus où affleurent des éléments détritiques non roulés puis des argiles et grès bégudiens. Cet aspect original des glacis : multiplicité des niveaux et emboîtements, fera l'objet d'une étude particulière.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Déplacement du glacier de l'Astrolabe et bilan de masse en Terre Adélie.* Note (*) de M. **André Cornet**, présentée par M. André Danjon.

Les vitesses mesurées sur le glacier de l'Astrolabe en 1958-1959 varient de 90 à 150 cm/jour d'un point à un autre. Les résultats sont assez précis pour montrer qu'il n'y a aucune variation saisonnière marquée. Les à-coups observés de 1 à 2 % en vitesse et de 1 à 2° en direction, sont liés au régime des vents et non à celui de la glace de mer. Les divers termes du bilan de masse de la calotte glaciaire en Terre Adélie sont évalués à 100 % près. L'accumulation mesurée est cinq fois plus grande que le débit côtier calculé malgré l'existence d'une régression glaciaire côtière de 3 km par siècle.

Le glacier de l'Astrolabe situé à proximité immédiate de la base Dumont d'Urville est un des principaux glaciers déversoirs de la calotte glaciaire en Terre Adélie. Pour étudier son déplacement nous implantons des balises sur sa partie gauche, seule visible de l'archipel de Pointe Géologie où se trouve la base. Des visées au théodolite sont faites périodiquement aux extrémités d'une base de 922,85 m pendant onze mois.

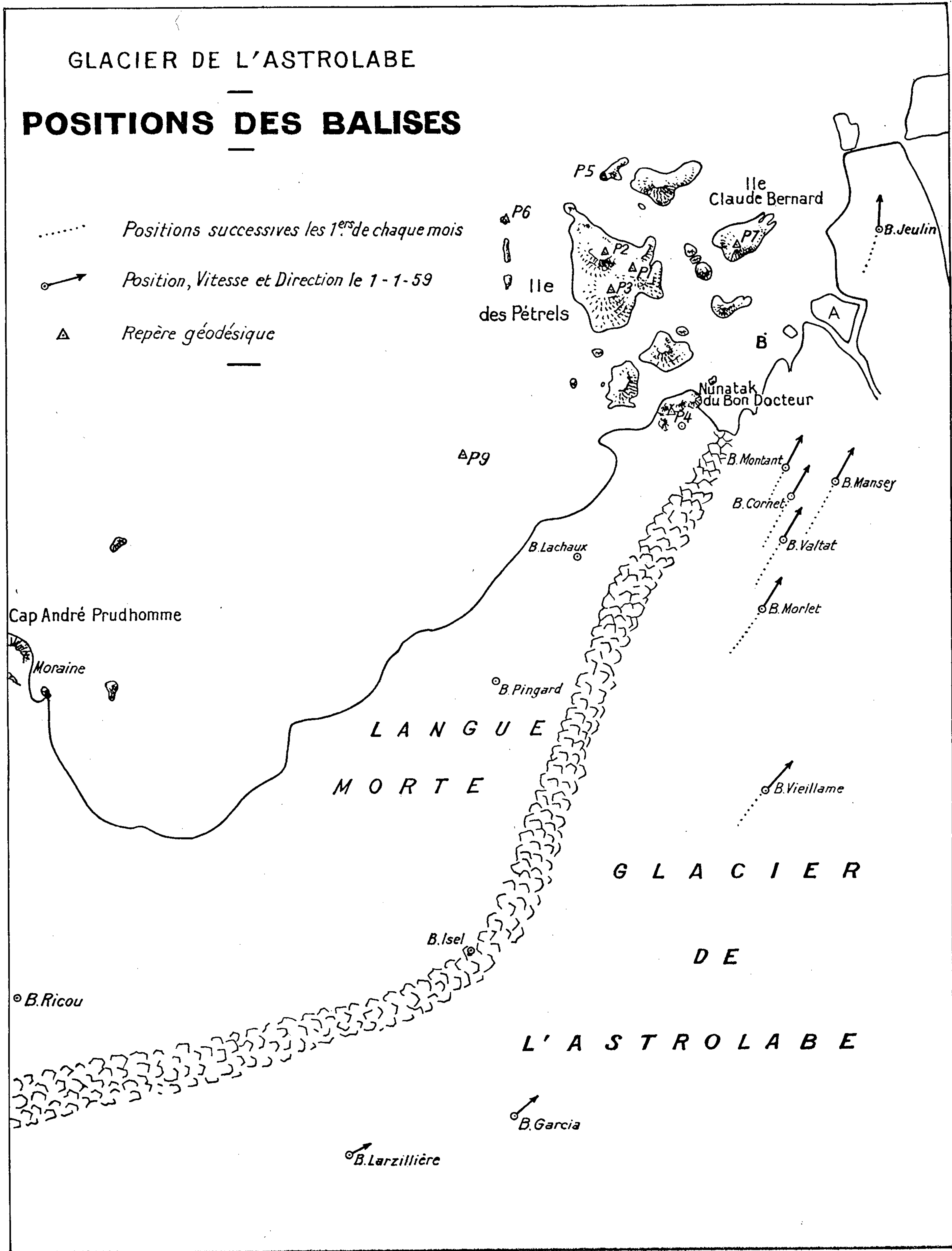
Tous les relèvements sont tracés sur un graphique au 1/100e et par superposition d'une abaque linéaire graduée en temps et en vitesse, la trajectoire et la vitesse des balises sont déterminées en supposant leur mouvement rectiligne et uniforme pour chaque intervalle considéré de durée moyenne un mois.

Le croquis joint au 1/43 000° donne la position des balises le premier de chaque mois et le tableau les vitesses en centimètres par jour et directions mensuelles. La précision moyenne est de 1 à 2 % en vitesse et de 1 à 2° en direction.

Pour les sept balises ayant de 36 à 56 relèvements nous calculons un écart quadratique moyen pris perpendiculairement aux relèvements sur les graphiques. Pour les quatre balises les plus éloignées du front du glacier l'écart ainsi trouvé est inférieur à celui résultant d'une erreur de 9″ sur la détermination des relèvements. Pour les trois balises frontales, l'écart est supérieur : les visées étant plus courtes et plus nettes, il semble qu'il y ait de petites irrégularités dans le mouvement du glacier d'un jour à l'autre.

La répartition géographique des vitesses superficielles sur le glacier de l'Astrolabe montre une accélération longitudinale : importante dans la zone où il quitte le fond rocheux pour commencer à flotter, elle est de 10 cm/jour/km entre les balises Garcia et Vieillame. Elle est encore de 2 cm/jour/km à l'embouchure du glacier entre les balises Morlet et Mansey. Sur le front même du glacier nous observons un ralentissement continu de 5 % en sept mois, soit 22 cm/jour/km.

En ramenant les vitesses des quatre balises Montant, Cornet, Valtat et Mansey sur un même profil transversal avec l'aide de l'accélération



GLACIER DE L'ASTROLABE
POSITIONS DES BALISES
Positions successives les 1ers de chaque mois
Position, Vitesse et Direction le 1-1-59
Repère géodésique
P5
P6
Ile Claude Bernard
P2
P1
P3
P7
Ile des Pétrels
A
B
Nunatak du Bon Docteur
P4
B. Jeulin
P9
B. Montant
B. Mansey
B. Cornet
B. Valtat
B. Lachaux
B. Morlet
Cap André Prudhomme
Moraine
B. Pingard
LANGUE MORTE
B. Vieillame
GLACIER DE L'ASTROLABE
B. Isel
B. Ricou
B. Garcia
B. Larzillière

Balise.	Mars.	Avril.	Mai.	Juin.	Juillet.	Août.	Sept.	Oct.	Nov.	Déc.	Janvier.	Année.
Jeulin.....	–	–	–	140,6	139,6	139	138	136,6	135,8	135	134	(138,2)
				023°3	021°5	021°	018°9	017°7	016°8	016°1	005°	(017°7)
Mansey....	133,4	140,4	141	141	141	141	141	141	141	140,6	140	(140,1)
	036°4	031°6	030°7	029°7	029°2	028°9	028°8	028°	027°9	027°5	028°	(029°6)
Montant...	–	–	–	132	132	132	132	132	133,4	131,4	131	(131,9)
				028°7	028°2	028°	028°	028°	026°2	026°9	027°	(027°9)
Cornet....	135	135	135	135	135	135	135	135	135,2	134,6	133	(134,7)
	031°	031°	030°8	030°	029°7	029°5	029°	028°5	028°1	028°4	029°	(029°5)
Valtat.....	136	137	136,3	136,3	137	137	137	137	137	135,8	136,5	(136,6)
	033°	033°	032°9	032°1	032°	031°7	031°	030°9	030°4	030°8	030°	(031°5)
Morlet....	139	139	139	139	139	139	139	139	139	137	139	(138,8)
	035°8	035°9	035°3	035°0	035°0	034°6	034°4	034°1	034°0	034°0	032°6	(034°4)
Vieillame..	–	–	150	150	150	150,5	150	150	151	150	148,5	(149,9)
			040°8	040°9	040°5	040°8	041°1	041°2	039°2	040°2	041°8	(040°8)
Garcia....	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	119	–
											049°5	–
Larzillière.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	90	–
											064°5	–
Isel.......	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	17	–
											199°	–
Pingard...	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	5	–
											186°	–
Lachaux...	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1	–
											023°	–

donnée ci-dessus, nous trouvons que la vitesse d'écoulement du glacier croît linéairement avec la distance au bord de 25 cm/jour/km. Ceci explique la faible vitesse d'entraînement de la glace de mer par le glacier qui n'est que de 1 m/jour en hiver.

La précision de nos mesures est suffisante pour affirmer qu'il n'y a pas de ralentissement du glacier par la glace de mer en hiver contrairement aux hypothèses faites par Dolgouchine sur d'autres glaciers antarctiques du même type ([1]). Au contraire, nous observons un ralentissement de 1 à 2 % avec une déviation moyenne de 1°6 vers la droite pour toutes les balises à la fin de décembre en été. Ce dernier semble dû à un plus fort pourcentage des vents de gauche, c'est-à-dire des quadrants Nord et Ouest pendant cette période (7 % au lieu de 2 % pour toute l'année); le glacier serait alors poussé contre sa berge Sud-Est où les frottements seraient supérieurs à ceux de l'autre berge rabotée presque en permanence.

Nous ne pouvons pas faire de mesures sur la partie droite du glacier, la plus large; cette dernière semblant avoir une vitesse inférieure à la partie gauche, nous adoptons comme vitesse moyenne du glacier à son embouchure, celle de 500 m/an. Les glaciers déversoirs, d'épaisseur moyenne 350 m, représentent environ 10 % des 300 km de côte de la Terre Adélie; 20 % sont formés d'affleurements rocheux où le débit de glace est presque nul et 70 % des falaises ayant un débit d'une dizaine de mètres par an avec une épaisseur moyenne de 120 m. Dans ces conditions, en adoptant une

vitesse constante avec la profondeur, nous trouvons un débit total de glace de 5,5 km^3 par an pour 300 km de côte ou 16 500 t/m/an. Nous évaluons le débit d'eau de fusion superficielle à 500 t/m/an. La fusion sous glaciaire a deux origines : le flux de chaleur interne de la Terre, estimé à 30 $cal/cm^2/an$ et responsable de la fusion de 1 500 t/m/an et la dissipation de l'énergie potentielle de la glace entre sa zone de formation et la côte. Le profil altimétrique de la calotte culminant vers 2 550 m à 400 km de la côte, nous limitons l'étude du bilan aux 400 premiers kilomètres. L'énergie cinétique acquise étant négligeable, nous exprimons la masse M fondue par dissipation d'énergie potentielle par la formule

$$M = \int_0^{400\,000} \frac{ABgh}{J(80 - t)}\,dx,$$

où

A est l'accumulation annuelle en mètres d'eau;
B le rapport du débit total annuel à l'accumulation totale annuelle;
g l'accélération de la pesanteur;
h l'altitude en mètres de la calotte;
J l'équivalent mécanique de la thermie;
t la température moyenne annuelle de la surface de la calotte;
x la distance à la côte en mètres.

Les échanges thermiques entre la calotte et l'atmosphère déterminent la température superficielle et n'interviennent pas autrement dans notre calcul. Nous négligeons aussi l'effet de pression modifiant de quelques degrés en plus la température du point de fusion de la glace.

Nous trouvons une fusion M de 500 à 3 300 t/m/an en prenant pour B les valeurs extrêmes de 0,16 et 1. Le débit côtier total de la calotte est donc de l'ordre de 20 000 t/m/an.

L'accumulation mesurée de 10 en 10 km et totalisée est de 92 500 t/m/an. Le bilan de masse, dans la zone de 300 km sur 400 étudiée, est donc fortement excédentaire à moins d'un écoulement de la glace parallèlement à la côte très important. Un tel écoulement est suggéré par les profils sismiques et gravimétriques et la proximité des grands glaciers de Mertz et Ninnis.

Malgré ce bilan de masse excédentaire, nous observons une régression glacière à la côte continue depuis la découverte de la Terre Adélie en 1840 de 3 km par siècle. La vitesse d'ablation de 40 cm de glace par an que nous avons mesurée en 1958 suffit à expliquer ce recul de la côte confirmé par l'apparition d'affleurements rocheux et le détachement d'îlots de plus en plus nombreux.

(*) Séance du 11 juillet 1960.
(1) DOLGOUCHINE, Communication à l'Académie des Sciences de Moscou, 1958.

SÉISMOLOGIE. — PKP_2 *et ses réflexions à l'intérieur de la croûte terrestre.* Note (*) de M. **Mansur Ahmed Choudhury**, transmise par M. Charles Maurain.

Les ondes longitudinales PKP_2 ayant subi une double réflexion à l'intérieur de la croûte terrestre peuvent être reconnues sur les enregistrements de séismes profonds. L'épaisseur de la croûte ainsi déterminée d'après les séismogrammes de la station de Garchy a été trouvée égale à 30 km.

La méthode classique utilisant l'étude des séismes proches ne donne pas de résultats précis en ce qui concerne l'épaisseur de la croûte terrestre et cela en raison du trop grand nombre des inconnues. Le réseau séismique serré et homogène qui serait nécessaire à une telle étude n'existe nulle part sur le Globe. La méthode la plus précise est fournie par l'enregistrement de grandes explosions, mais elle nécessite un matériel d'observation et des moyens d'exécution très importants. Ses résultats peuvent être utilement complétés grâce aux enregistrements de séismes profonds obtenus dans des stations séismologiques permanentes ou temporaires. On peut utiliser, à cet effet, soit la réflexion profonde à la base de la croûte, soit les réflexions dans la croûte des ondes provenant de ces séismes. La première méthode a déjà été appliquée [1] au calcul de la profondeur de la discontinuité de Mohorovičić.

La deuxième méthode m'a permis de déterminer l'épaisseur de la croûte en différentes régions grâce au réseau homogène de séismographes de courte période du type APX. Les résultats ci-dessous concernant le centre de la France ont été obtenus à partir des enregistrements de la station séismologique de Garchy ($\lambda = 47^\circ\ 17'$ N, $\varphi = 3^\circ\ 04'$ E) dépendant du Centre d'Études Géophysiques du C. N. R. S. Les séismes suivants des Iles Fidji, Tonga et Kermadec ($100 \leqq h \geqq 600$) ont été utilisés.

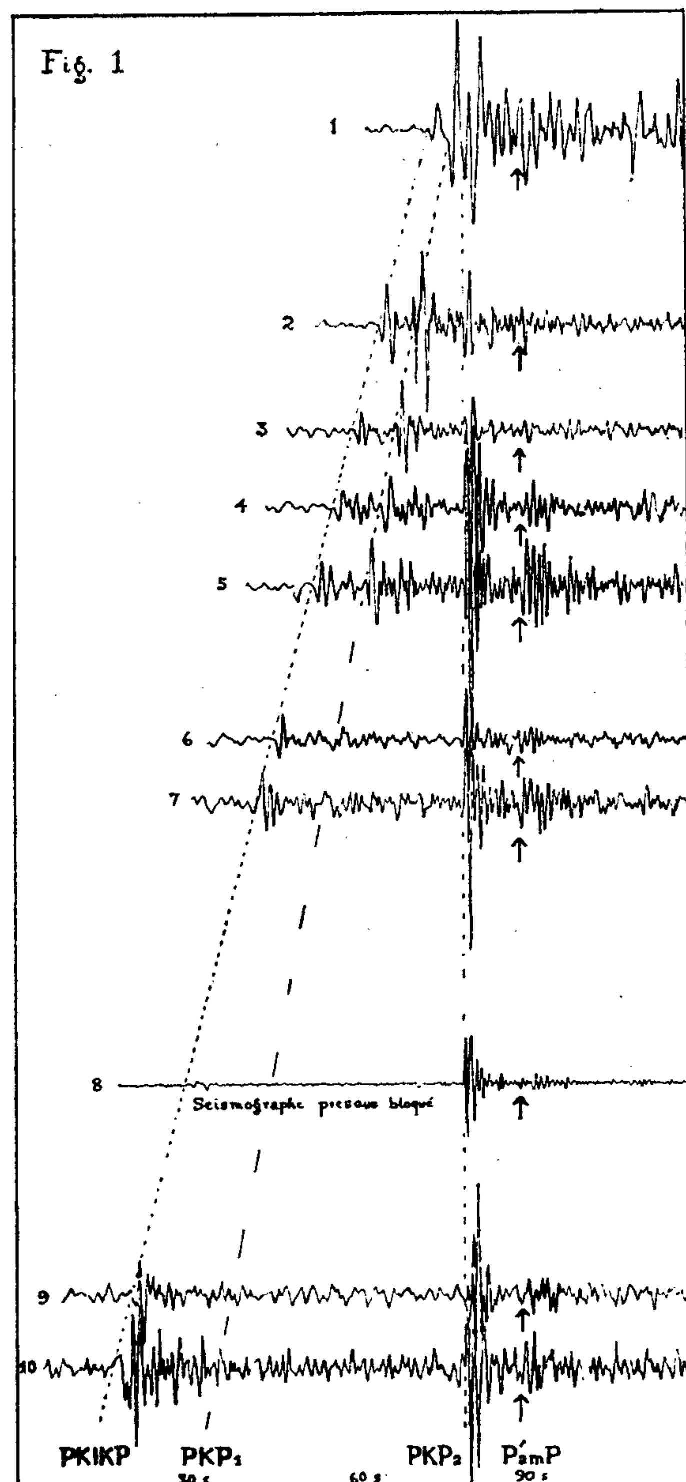
N°.	Date.	Heure origine.	Profondeur du foyer (km).	Épicentre φ°.	Épicentre λ°.	$P'_2 m P - P'_2$ (s).
		h m s				
1........	3 juill. 1959	17 55 29	200	16 S	172 1/2 E	9,6
2........	15 juin 1958	14 54 37	600	18 S	178 1/2 W	10,2
3........	12 juill. 1959	00 24 22	400	19 1/2 S	177 1/2 W	10,4
4........	7 avril 1960	23 55 54	200	21 S	177 W	10,3
5........	15 sept. 1959	11 05 33	600	21 1/2 S	179 1/2 W	10,0
6........	7 avril 1960	13 47 28	500	24 S	179 1/2 W	9,6
7........	10 » 1959	05 47 34	600	25 S	178 1/2 E	10,0
8........	3 juill. 1958	06 27 44	400	28 1/2 S	179 E	10,0
9........	8 avril 1959	01 23 26	400	32 1/2 S	179 1/2 E	11,0
10........	27 juin 1959	19 04 27	100	33 S	179 W	10,0

Voici les raisons qui m'ont fait choisir ces séismes profonds :

1. Leurs épicentres se trouvant à des distances de Garchy comprises

entre 145 et 165°, les angles d'incidence des ondes PKP sont très petits. On peut donc espérer que l'énergie des ondes réfléchies dans la croûte est assez importante.

2. Pour que les ondes réfléchies puissent être séparées de l'onde directe (intervalle environ 10 s) il est nécessaire que cette dernière soit amortie en un petit nombre d'oscillations. En revanche, pour que les ondes réfléchies se distinguent nettement des oscillations persistantes, il faut que les ondes



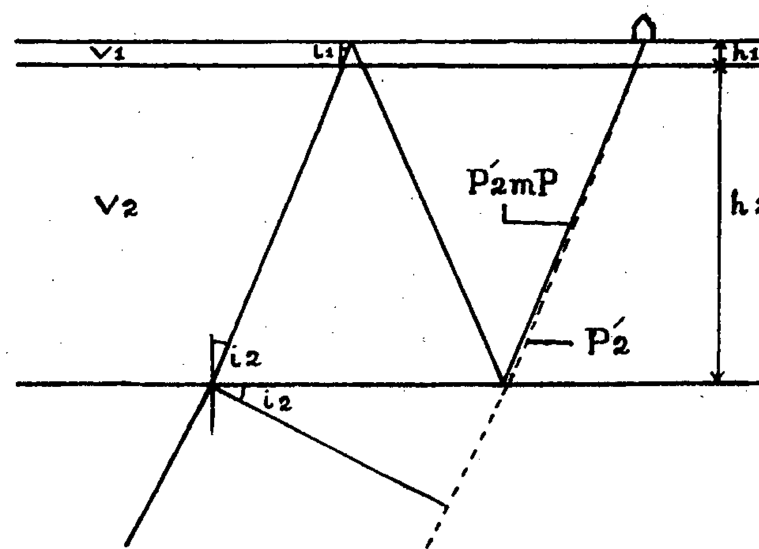


Fig. 2

principales aient elles-mêmes une grande amplitude et, dans ce cas, il est à craindre que plusieurs trains d'ondes se suivent pendant une durée suffisamment longue pour masquer les ondes réfléchies. Il est possible de trouver un compromis entre ces deux conditions dans les séismes profonds (*fig.* 1).

3. Dans les séismes superficiels ou peu profonds, une phase susceptible d'être considérée comme une réflexion n'a pas une interprétation unique; car la réflexion peut avoir lieu, soit du côté foyer, soit du côté station. Par contre, dans les séismes profonds, on élimine le côté foyer.

La figure 1 représente un assemblage de quelques séismes profonds des

îles Fidji, Tonga et Kermadec. Les distances verticales des divers enregistrements représentent PKP_2-PKIKP en secondes, l'échelle verticale étant quatre fois plus grande que l'échelle horizontale. On voit que 10 s environ après PKP_2 (ou P'_2) une phase très nette apparaît dans tous les cas. Désignons cette phase par P'_2mP.

On peut faire les constations suivantes :

a. D'après les profondeurs de ces séismes aucune des phases notées P'_2mP, ne peut correspondre à une réflexion près du foyer, telle que *p*PKP, etc.

b. Dans tous les cas, P'_2mP arrive avec le même retard par rapport à P'_2 (dans la limite de l'erreur due à l'interférence des ondes), quelles que soient la distance et la profondeur du foyer.

c. L'aspect des ondes P'_2mP est le même que celui des ondes P'_2. Dans les cas 1 à 3, P'_2 est formé d'une seule onde, de même P'_2mP. Les autres cas montrent plusieurs oscillations dans les phases P'_2 et P'_2mP, lesquelles présentent entre elles une ressemblance très étroite.

d. Le rapport d'amplitude P'_2/P'_2mP, à part les deux premiers cas, est compris entre 4 et 6, ce qui est en bon accord avec la valeur théorique pour une onde réfléchie à l'intérieur de la croûte (2).

D'après ces remarques, la seule interprétation qu'on puisse donner à P'_2mP est celle d'une réflexion de P'_2. Comme aucune réflexion à cet intervalle n'est possible du côté foyer, il faut admettre que P'_2mP est une réflexion à l'intérieur de la croûte sous la station, telle qu'elle est représentée dans la figure 2 (en supposant une seule couche sous les sédiments).

On peut maintenant calculer le retard $P'_2mP - P'_2$ par la méthode classique, soit

$$P'_2mP - P'_2 = \frac{2h_1}{\cos i_1}\left\{\frac{1}{V_1} - \frac{\sin^2 i_1}{\left(\frac{d\Delta}{dt}\right)_\Delta}\right\} + \frac{2h_2}{\cos i_2}\left\{\frac{1}{V_2} - \frac{\sin^2 i_2}{\left(\frac{d\Delta}{dt}\right)_\Delta}\right\}.$$

D'après les résultats des prospections, on peut admettre pour la région de Garchy les valeurs $V_1 = 5{,}0$ km/s et $h_1 = 2$ km. De nombreuses déterminations par explosions nous donnent une valeur de V_2 assez constante, soit $V_2 = 6{,}0$ km/s. On tire $(d\Delta/dt)_\Delta$ des Tables de Jeffreys et Bullen. Dans l'équation précédente, en remplaçant h_1, V_1, V_2, et $(d\Delta/dt)_\Delta$, par leur valeur numérique et prenant $P'_2mP - P'_2 = 10$ s (*voir* tableau), on trouve $h_2 = 28$ km et l'épaisseur totale de la croûte

$$h_1 + h_2 = 30 \text{ km}.$$

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) M. A. CHOUDHURY, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2755. B. GUTENBERG, *Bull. Séism. Soc. Amer.*, 50, 1960, p. 71-79.

(2) L. B. SLICHTER, *Gerl. Beitr. z. Geophys.*, 38, 1933, p. 238-256.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Répartition des minéraux argileux dans les sédiments profonds de l'Atlantique nord et équatorial.* Note (*) de
MM. **Bruce C. Heezen, Wladimir D. Nesteroff** et **Germain Sabatier**,
présentée par M. Jean Wyart.

On peut distinguer deux grands groupes de minéraux argileux dans les dépôts profonds des régions étudiées de l'Atlantique. Les sédiments des latitudes tempérées sont caractérisés par la dominance de l'illite, ceux des régions équatoriales par l'association à parts égales de l'illite, la montmorillonite et la kaolinite. Les auteurs suggèrent que cette différence reflète simplement celle de la genèse des minéraux argileux des continents émergés des mêmes latitudes.

L'examen de 33 carottes prélevées par le bâtiment océanographique *Vema* du Lamont Geological Observatory dans certaines régions de l'Atlantique (plaines abyssales de Sohm, Hatteras, Est Brésil et pentes continentales Est-américaine, *fig.* 1) [1] nous permet de présenter un premier essai de répartition des minéraux argileux dans ces sédiments profonds.

On trouve dans ces régions des vases et des argiles rouges, mais il convient de remarquer que certaines des vases ne constituent que la couche superficielle de dépôts par courants de turbidité [turbidites [2]]. Nous nous sommes limités à l'étude des échantillons superficiels prélevés, en général, dans les cinq ou dix premiers centimètres des carottes.

On peut distinguer deux types d'échantillons, selon la nature des minéraux argileux présents, qui ont été principalement identifiés par diffraction des rayons X.

La figure 2 montre quelques diffractogrammes typiques, aux petits angles de Bragg, à l'état naturel, et après divers traitements (*a*, état naturel; *b*, après traitement à l'éthylène-glycol; *c*, après chauffage à 550° C pendant 2 h; *d*, après traitement par HCl 2 N à 100° C pendant 2 h; rayonnement K_α du cobalt). On y reconnaît l'illite par la raie à 10 Å dont la position n'est affectée par aucun traitement; la montmorillonite par la raie large à 15 Å qui se déplace à 17 Å par traitement à l'éthylène-glycol; la chlorite par la raie à 14 Å ne se déplaçant sous l'influence d'aucun traitement, et qui s'intensifie par chauffage à 550° C; enfin dans les échantillons traités par HCl, la montmorillonite et la chlorite sont détruites, l'illite est attaquée, mais il persiste une raie à 7 Å qu'on a attribué à la kaolinite.

Le type I est caractérisé par l'association de l'illite et de la chlorite; la kaolinite est aussi généralement présente, mais en très petite quantité; l'illite est largement dominante et représente au moins 80 % de l'ensemble des minéraux argileux. Dans certains échantillons de ce type, nous avons également observé la présence d'une faible quantité de montmorillonite; pour les distinguer des précédents nous les désignerons sous le nom de type I*b*, par opposition aux échantillons sans montmorillonite du type I*a*. L'examen, au microscope électronique, de deux échantillons de ce type, effectué par Mme Oberlin, a montré des lamelles sans formes définies.

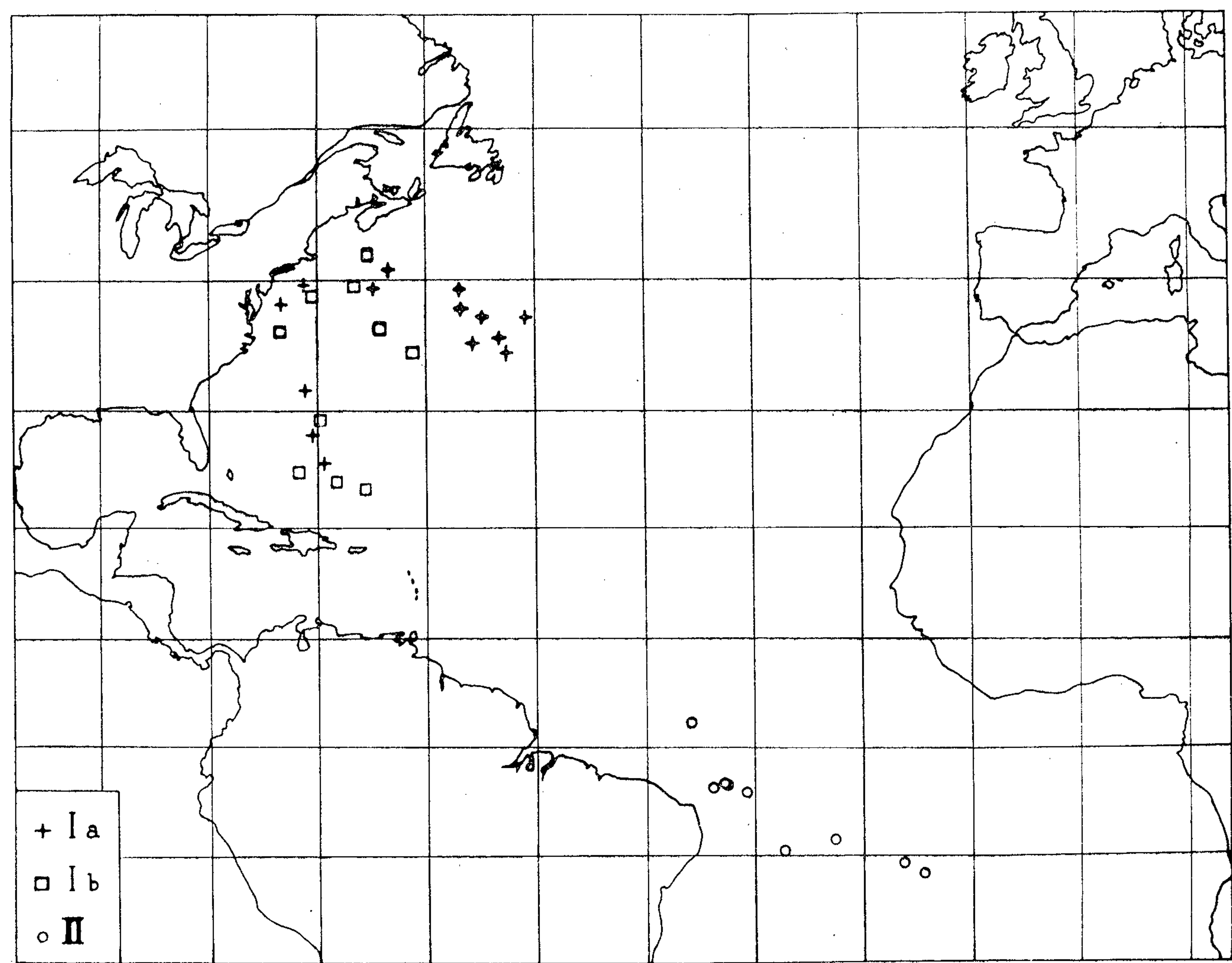


Fig. 1.

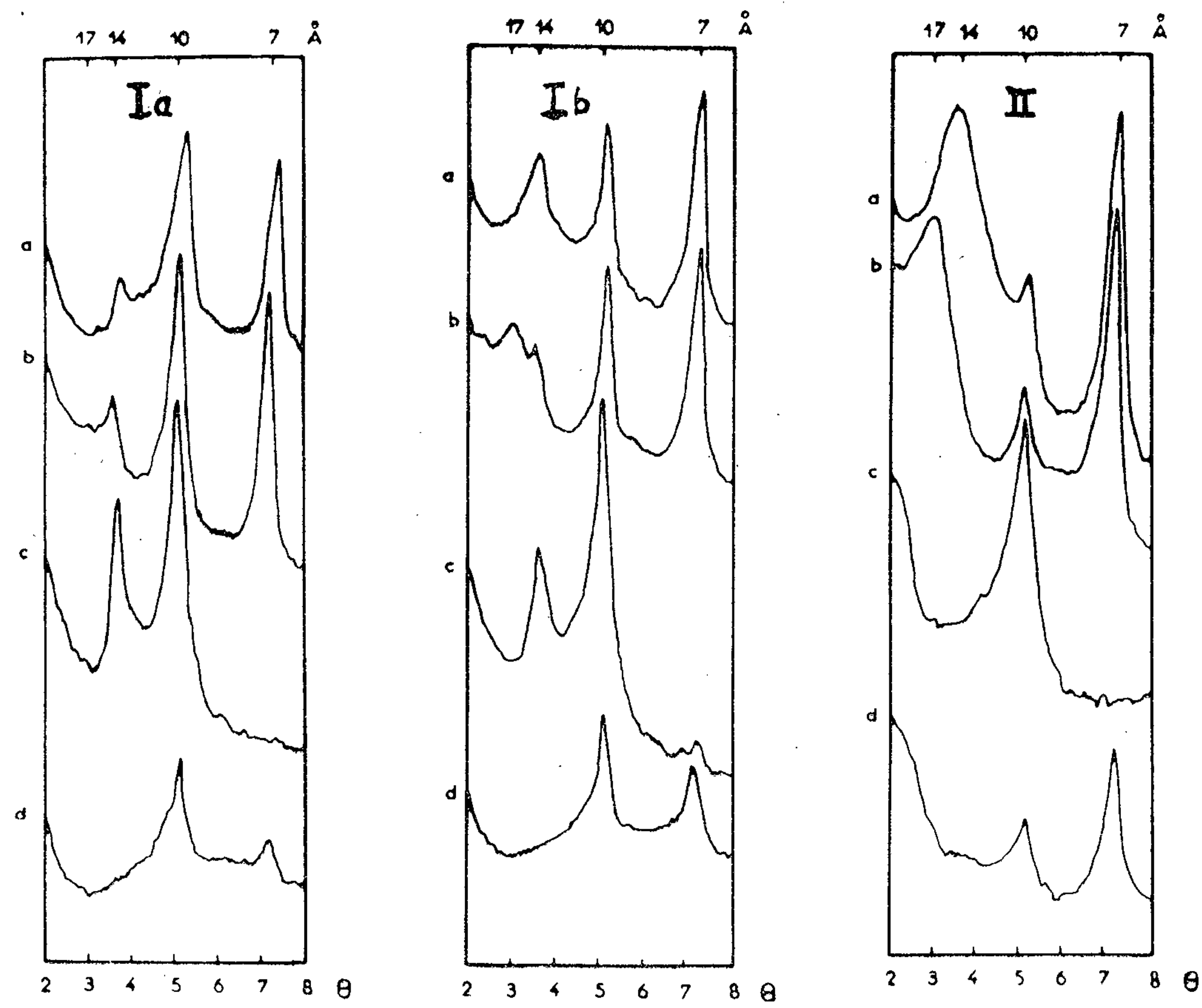


Fig. 2.

Le type II est caractérisé par l'association, à parts égales, de l'illite, la montmorillonite et la kaolinite. On a pu reconnaître les trois minéraux, au microscope électronique, dans l'un de ces échantillons; la kaolinite s'y présente sous forme de plaquettes à contours hexagonaux.

La répartition géographique des échantillons montre une nette localisation de ces deux types. Le type I correspond aux plaines abyssales de Sohm et de Hatteras, et à la pente continentale à l'Est des États-Unis; tous les échantillons de la plaine abyssale de Sohm sont du type I*a*; par contre, ceux de la plaine abyssale de Hatteras et de la pente continentale, plus proches du littoral, sont des types I*a* ou I*b*. Tous les échantillons situés au large du Brésil appartiennent au type II.

Dans le Pacifique, Griffin et Goldberg ([3]) ont aussi distingué deux types d'association de minéraux argileux, et ils ont également observé une localisation géographique de ces types : celui observé dans le Pacifique nord paraît se rapprocher de notre type I; celui du Pacifique sud de notre type II.

Il semble donc que dans plusieurs océans les minéraux argileux des sédiments profonds soient distribués selon de grandes aires régionales. Cette distribution pourrait refléter les conditions de genèse de ces minéraux sur les terres émergées voisines, comme l'avait déjà pensé Dietz ([4]). En effet, les argiles rouges et certaines vases de la pente continentale correspondent à un dépôt particule par particule, c'est-à-dire à une sédimentation tranquille, en eau profonde; les autres vases prélevées dans l'axe des canyons et dans les plaines abyssales ne sont que les couches superficielles de turbidites, et résultent d'une sédimentation catastrophique; mais si leur mode de mise en place est différent, les particules formant ces deux groupes de sédiments ont néanmoins une origine commune : ce sont le plus souvent des apports terrigènes.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

([1]) Selon la carte de Heezen et al., *Geol. Soc. Amer.*, Special Paper n° 65, 1959.

([2]) Nesteroff et Heezen, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3690.

([3]) Griffin et Goldberg, *Amer. Geophys. Union*, 1960 (sous presse).

([4]) Dietz, *Thèse*, Université Illinois, 1941.

(*Lamont Geological Observatory, New-York,*
Laboratoires de Géographie Physique
et de Minéralogie de la Sorbonne, Paris.)

CRYPTOGAMIE. — *Diatomées marines vivant en eau douce continentale*
Note (*) de M. **Roger-Guy Werner**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Cette Note se rapporte à la découverte de Diatomées halophiles et marines dans des eaux absolument douces et continentales. Leur introduction s'explique par des Oiseaux aquatiques migrateurs. L'existence possible de ces espèces sous de telles conditions pose un problème physiologique intéressant.

Des recherches hydrobiologiques dans la vallée de Munster le long de la Fecht et en aval de Colmar dans l'Ill, entreprises depuis cinq ans et à l'instigation de M. L. P. Widerkehr, nous ont permis de faire quelques découvertes intéressantes à divers points de vue.

La Fecht est un ruisseau de montagne qui prend sa source dans le massif vosgien du Hohneck et se jette dans l'Ill en aval de Colmar à Illhæuseren. L'Ill naît dans le Sundgau en Alsace méridionale, parcourt toute la plaine alsacienne parallèlement au Rhin et aboutit dans ce fleuve au-delà de Strasbourg. A notre connaissance aucune étude de la microflore n'a été entreprise jusqu'à ce jour dans ces rivières. Dans la Fecht et les canaux, qui en ont été dérivés, nous avons examiné une station en altitude en amont de Soultzeren vers 800 m, les autres dans la vallée depuis Luttenbach en amont de Munster jusqu'en aval de Turckheim. Dans l'Ill un sondage a été effectué au pont du Ladhof.

Les détails sur la microflore, qui sont sans objet pour cette Note, seront publiés ultérieurement. Divers éléments, cependant, méritent une mention spéciale. Dans l'ensemble on peut affirmer que près de Soultzeren les eaux confinent, encore, à l'oligotrophie et sont oligosaprobes; dans la vallée jusqu'à l'embouchure elles traversent le stade mésosaprobe à des degrés divers; dans l'Ill elles sont, nettement, polysaprobes. Elles présentent, partout, de forts courants, de sorte que les Algues vertes y sont rares, alors que les Diatomées abondent; ces dernières ont particulièrement retenu notre attention et certaines valent la discussion.

L'analyse physicochimique des eaux a été effectuée par les soins de M. Noisette, Directeur technique de l'Institut de Recherches hydrologiques du Docteur Vérain de Nancy. L'Ill, avec un taux élevé en chlorures et en matières organiques, une insuffisance flagrante en oxygène, héberge une microflore sensiblement différente de celle de la Fecht. Du fait de la forte teneur en chlorures (86 à 110 mg/l) il n'est pas trop surprenant d'y rencontrer des espèces halophiles comme *Bacillaria paradoxa* Gmel., *Caloneis amphisbæna* (Bory) Cleve, *Coscinodiscus lacustris* Grun., *Cyclotella Meneghiniana* Ktz., *Cymbella prostrata* (Berk.) Cleve, *Navicula menisculus* Schumann, *Nitzschia filiformis* (W. Sm.) Hust., *Rhoicosphenia curvata* (Ktz.) Grun., *Surirella ovata* Ktz. Bien plus curieuse est la présence d'espèces

considérées comme marines, mais s'aventurant, aussi, dans les embouchures des fleuves, telles *Actinoptychus undulatus* (Bail.) Ralfs, *Cocconeis scutellum* Ehr., *Coscinodiscus excentricus* Ehr.; leur implantation dans nos régions continentales n'a pu se produire que par les Oiseaux aquatiques migrateurs, Mouettes, Sarcelles ou autres, sur lesquels des détails nous sont donnés par J. Dorst (*Les migrations des Oiseaux*, Payot, 1956). La possibilité de survie de ces Diatomées s'explique grâce aux conditions locales propices.

Pour la Fecht les analyses physicochimiques des eaux se révèlent normales avec un pH confinant à la neutralité, une minéralisation peu accusée, une teneur en oxygène voisine de la saturation. La microflore y montre un faciès montagnard. Grande a donc été notre surprise d'y retrouver, malgré une faible teneur en chlorures (1 à 5 mg selon les stations), non seulement certaines espèces halophiles, mais aussi les marines, dont la survivance devient, alors, plus difficile à interpréter. D'une année à l'autre on a même l'impression qu'elles gagnent du terrain en remontant le ruisseau. Ainsi, *Actinoptychus undulatus* se rencontre encore en aval de Tuckheim dans le barrage Herzog; *Coscinodiscus excentricus*, découvert par nous également dans le Jura dans la Cuisance en amont d'Arbois, atteint et dépasse Munster; *Cocconeis scutellum* monte jusqu'au-delà de Soultzeren; *Coscinodiscus radiatus* Ehr., autre espèce marine non vue dans l'Ill, stationne en aval de Turckheim. Parmi les espèces halophiles de l'Ill, *Surirella ovata* existe partout dans la Fecht; plus localisées sont *Rhoicosphenia curvata* et *Nitzschia filiformis* (barrage Herzog en aval et Fecht en amont Turckheim), *Cyclotella Meneghiniana* (canal du Muhlbach en aval et en amont de Turckheim, Fecht en amont Turckheim), *Cymbella prostrata* (jusqu'en amont Turckheim). Il faut y ajouter d'autres halophiles non observées dans l'Ill, *Navicula lanceolata* (Ag.) Ktz. v. *cymbula* (Donk) Cleve et *Nitzschia frustulum* (Ktz.) Grun. (aval et amont de Turckheim), *Navicula mutica* Ktz. (aval Turckheim et amont Munster), *Stephanodiscus tenuis* Hust. (canal du Muhlbach à Turckheim et en aval de la ville); ce dernier n'était, jusqu'ici signalé que de l'Allemagne septentrionali-occidentale (basse Ems). L'analyse physicochimique des eaux ne laisse préjuger des autres conditions pouvant jouer pour permettre l'existence de ces Diatomées marines et halophiles dans des eaux absolument douces; rien, non plus, n'explique la localisation de certaines. Il semblerait donc que leur capacité d'adaptation soit variable selon les espèces. Physiologiquement l'accommodation de ces cellules diatomiques, douées d'une grande plasticité, se révèle, ainsi, sensationnelle par rapport aux autres cellules, dont le contenu se plasmolyserait rapidement. Ces constatations se trouvent, d'ailleurs, corroborées par une observation faite antérieurement sur *Nitzschia linearis* W. Sm., espèce d'eau douce; nous l'avons récoltée vivante en grande abondance au Maroc près de Rabat dans les marais salants en plein sel. L'expérimentation seule pourrait donner des

éclaircissements sur ce comportement en cas d'une réussite, du reste problématique, du développement en culture pure de la majorité de ces espèces.

Enfin, dans l'Ill et le barrage Herzog en aval de Turckheim, nous avons découvert une Cyclotelle de forme elliptique, alors que, normalement, elles sont sphériques; elle diffère totalement de la seule autre espèce elliptique connue, *Cyclotella austriaca* (Per.) Hust., signalée de Suisse, d'Autriche et de l'Allemagne du Nord. Constituant donc une espèce nouvelle, *Cyclotella Widerkehrii nob.*, sa diagnose est la suivante :

Frustula libera, ovoideo-elliptica, stellæ adspectu, fronte nodulis punctiformibus periphericis strisque æqualibus radiantibus, centro leniter depresso poris irregularibus ornata, sive 28 μ *longa et* 20 μ *lata, seu* 30 μ *longa* et 24 μ *lata, seu* 40 μ *longa et* 30 μ *lata, centro* 14-18 μ *alto et* 6-8 μ *lato, striis* 8-10 *in* 10 μ.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Nancy.*)

ALGOLOGIE. — *Un nouveau genre africain d'endocyanose :* Glaucocystopsis africana : *nov. gen. et nov. sp.* Note (*) de M. **Pierre Bourrelly**, présentée par M. Roger Heim.

Nous décrivons un nouvel organisme symbiotique de la Côte-d'Ivoire, chlorophycée incolore avec endocyanelles; il est caractérisé par le petit nombre de cyanelles et la persistance d'un pyrénoïde. Quelques hypothèses sur les endocyanoses sont présentées.

Lors d'une mission en Côte-d'Ivoire, nous avons pu récolter des algues dans les petites mares acides de la Savane de Moossou près de Grand Bassam.

Ces mares à *Eriocaulon* et *Xyris*, nous ont donné une très riche florule de Desmidiacées. Nous avons trouvé dans ce matériel une algue bien connue, le *Glaucocystis nostochinearum* Itzigs., dont les plastes bleu-vert, rayonnants, sont des cellules de Cyanophycées endophytes, des « Cyanelles » qui, semble-t-il, remplacent les chloroplastes de cette forme incolore (*fig.* 2).

Nous avons observé concurremment à ces *Glaucocystis* un très petit nombre d'une autre forme voisine qui présentait des caractères bien particuliers.

C'est une algue unicellulaire se reproduisant par autospores immobiles, sans vésicules contractiles et restant groupées en famille de deux ou quatre cellules. Nous n'avons pas observé de cellule isolée. Les colonies de quatre cellules sont contenues dans la membrane maternelle et atteignent $16 \times 24\ \mu$. Les cellules sont à contour elliptique, à membrane homogène et mince; elles mesurent 10 à 13 μ de longueur pour une largeur de 7 à 8 μ (*fig.* 1).

Le cytoplasme est grenu et présente de nombreux grains d'amidon colorable par la solution iodo-iodurée. On distingue facilement au centre un gros pyrénoïde à noyau protéique et enveloppe d'amidon en calotte. Il n'y a pas trace de plaste, mais chaque cellule renferme quatre cyanelles d'un beau bleu-vert, cyanelle sans membrane, à partie centrale claire et périphérie bleu-vert. Ces cyanelles, dont l'aspect rappelle celui des Chroococcacées, sont de forme assez irrégulière, ellipsoïdales, réniformes ou sigmoïdes. Elles ne sont pas, comme celles des *Glaucocystis*, en forme de massues.

La silhouette massive des cyanelles, la répartition périphérique du pigment bleu-vert, l'absence de liaison entre le pyrénoïde et ces pseudoplastes, montrent bien qu'il s'agit de Cyanophycées endo-symbiontes.

Les algues incolores conservent parfois un stigma, mais la persistance d'un pyrénoïde est plus exceptionnelle. Pourtant il existe un genre de Volvocales incolores : les *Tetrablepharis* qui gardent encore leurs pyrénoïdes.

Quelle est la position systématique de cette nouvelle endocyanose ?

La multiplication par autosporulation, la constance d'un pyrénoïde de structure normale avec sa gaine d'amidon, laissent supposer qu'il s'agit d'une Chlorophycée Chlorococcale, voisine des *Oocystis*, Chlorococcale incolore, colonisée par des Cyanophycées unicellulaires.

Les récents travaux de Geitler (1) et de Pringsheim (2) sur la genèse de ces organismes n'apportent que des hypothèses plus ou moins séduisantes.

Geitler et Pascher ont observé des Cyanelles dans la gaine gélatineuse de quelques endocyanoses. On pourrait supposer que des Cyanophycées libres se sont glissées dans des cellules aplastidiées incolores et se sont

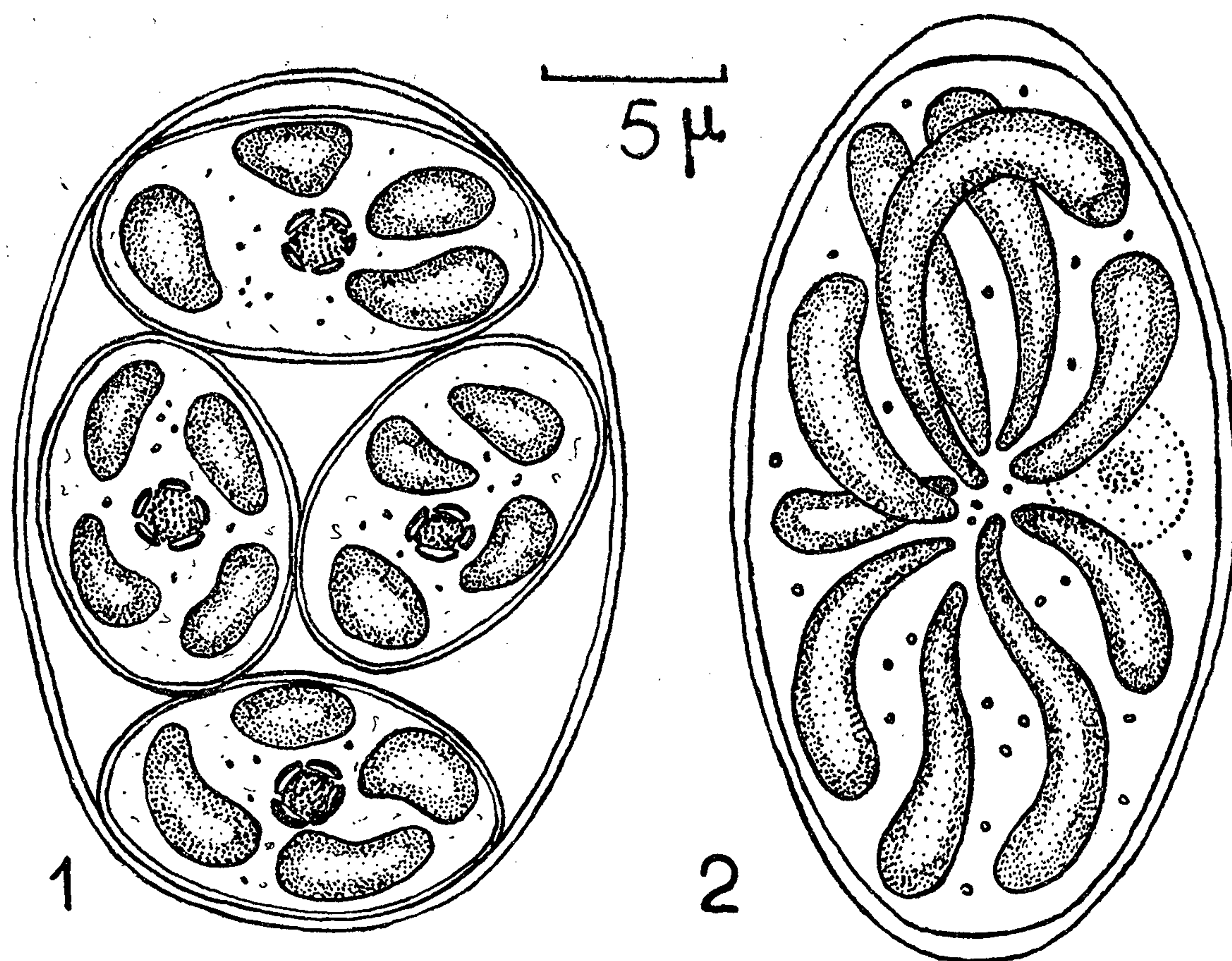


Fig. 1. — Famille de quatre cellules de *Glaucocystopsis africana*, nov. gen., nov. sp.
Fig. 2. — Cellule isolée de *Glaucocystis nostochinearum* Itzigs.
(Les deux figures sont au même grossissement.)

substituées aux plastes perdus. Mais dans le cas de *Glaucocystis* et de *Glaucocystopsis*, la membrane est ferme et ne permet pas la pénétration facile et accidentelle d'une cellule étrangère. De plus, les types morphologiques des Cyanelles ne correspondent à aucune espèce connue de Cyanophycées. On peut admettre que ces Cyanelles subissent de par leur vie endosymbiotique des modifications profondes comparables à celles des algues gonidies de lichens.

Il faut remarquer que le mode de pénétration des Cyanophycées *Richelia*, parasites internes des *Rhizosolenia*, Diatomées centriques, reste aussi inexpliqué.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces curieuses endosymbioses.

1° Ingestion de cellules de Cyanophycées, par une cellule flagellée incolore ou par une zoospore, et établissement d'un état d'équilibre entre la proie et le prédateur.

2° Parasitisme d'une algue incolore par une Cyanophycée et là aussi, symbiose équilibrée.

Le premier cas serait valable pour les formes libres et mobiles à cyanelles telles que le Rhizopode *Paulinella*, la Cryptomonadale *Cyanophora* ou les formes à zoospores comme la Tétrasporale *Glœochæte* (³).

La deuxième hypothèse vaudrait pour les *Richelia*, les *Glaucocystis* et *Glaucocystopsis*.

Mais tandis que chez *Richelia* il y a parasitisme interne d'une Diatomée plastidiée, nous avons chez les *Glaucocystis* et *Glaucocystopsis*, une symbiose obligatoire dont les composants ont perdu la possibilité d'une vie solitaire.

Ceci laisse supposer, comme chez les Lichens, qu'il s'agit d'une très vieille association dont nous ignorons malheureusement l'histoire géologique.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(¹) L. GEITLER, *Arch. Protist.*, 47, n° 1, 1923, p. 1-24; L. GEITLER, *in* W. RUHLANDS, *Handb. d. Pflanzenphysiologie*, 9, 1959, p. 530-545; L. GEITLER, *Österr. Bot. Z.*, 106, n° 5, 1959, p. 464-471.

(²) E. G. PRINGSHEIM, *Stud. Plant Physiology*, Praha, 1958, p. 165-184.

(³) Nous avons retrouvé en Côte-d'Ivoire, dans les marais de l'Agnéby, *Glœochæte Wittrockiana*, espèce que nous connaissons de nombreuses stations françaises.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Démonstration du caractère sympodial de la croissance réalisée chez le* Convallaria maialis *L.* Note (*) de M[lle] **Billie Jean Holman**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Contrairement à l'opinion classique, la croissance du Muguet (*Convallaria maialis* L.) est sympodiale : la partie principale du point végétatif se transforme en une inflorescence qui est terminale, tandis qu'un bourgeon latéral formé à la base du point végétatif fournit un article nouveau du sympode. Le nouvel axe est orienté à 90° de l'axe précédent.

La croissance sympodiale est assez commune chez les Monocotylédones. Parmi les plantes à rhizome, l'*Iris germanica* est un type classique de croissance sympodiale réalisée suivant le mode dichasial : deux axes latéraux, issus chacun d'un bourgeon latéral proche de l'inflorescence desséchée, remplaçent l'axe dont le développement s'est achevé sur une inflorescence. Le mode monochasial est représenté par les *Polygonatum* chez lesquels, au-delà de la tige aérienne annuelle détruite, le développement d'un bourgeon axillaire vient prolonger un axe sympodial apparemment rectiligne.

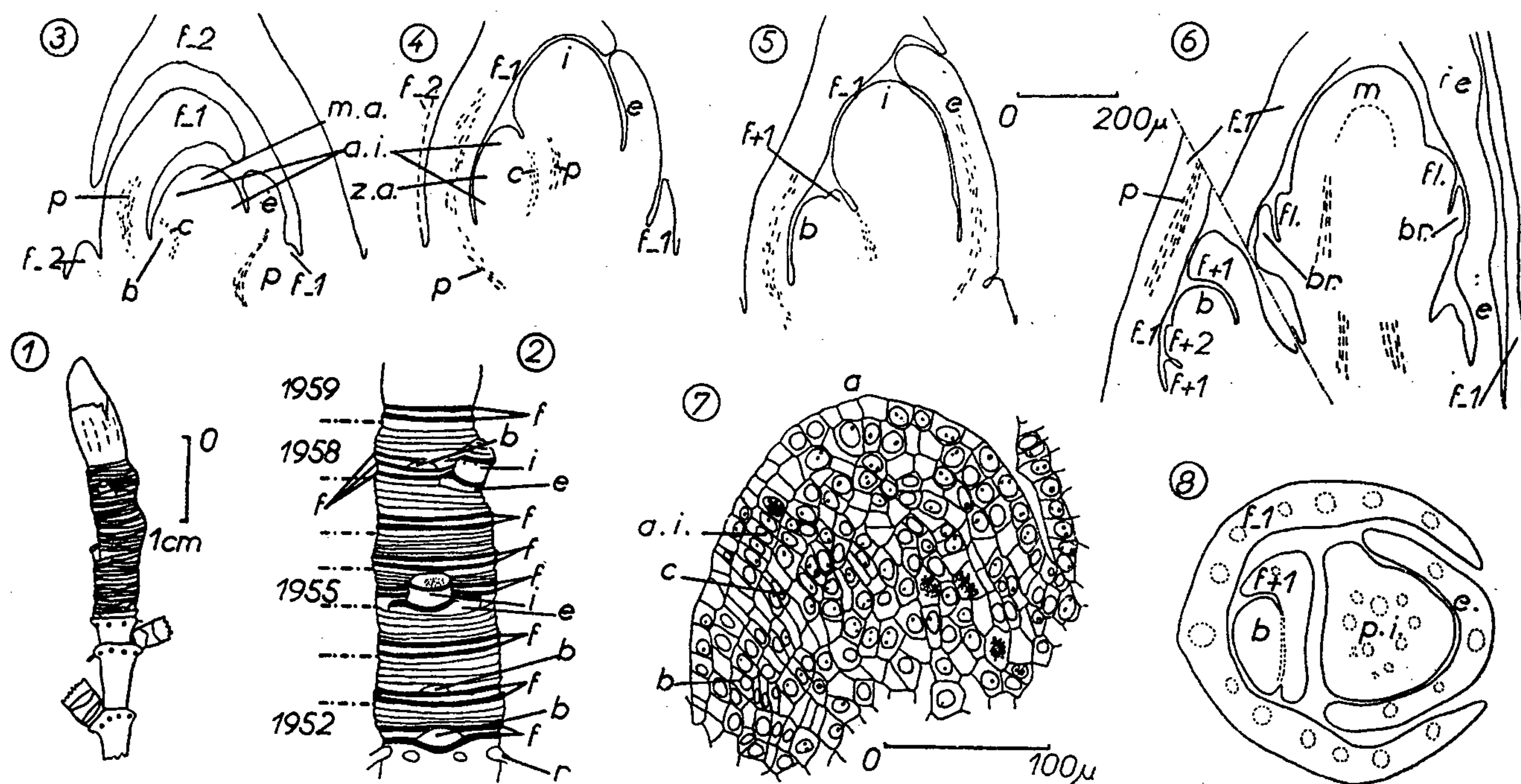
A côté de ces cas où nulle discussion n'est possible, il en existe d'autres qui paraissent laisser place à une discussion et par exemple le *Convallaria maialis*. En effet, à l'extrémité d'une tige souterraine, on trouve côte à côte une inflorescence et un groupe de deux feuilles au-dessous desquelles dans une cavité est logé un bourgeon. L'inflorescence est-elle terminale et le bourgeon axillaire ? l'axe serait sympodial. Le bourgeon est-il terminal et l'inflorescence axillaire ? l'axe serait monopodial.

Le Muguet n'a pas été l'objet d'une étude précise à ce sujet. Les données classiques proviennent, comme pour beaucoup de faits morphologiques, de l'œuvre de A. Braun ([1]). Pour Braun, l'inflorescence du Muguet est latérale par rapport à l'axe de premier ordre qui se termine par le bourgeon végétatif; l'axe de second ordre porte des bractées et pas de fleur terminale; chaque fleur est sur un axe de troisième ordre inséré à l'aisselle de la bractée. Troll ([2]) conserve l'interprétation de Braun; « l'inflorescence est à l'aisselle de l'écaille supérieure, en tant que pousse latérale ». La croissance serait donc monopodiale.

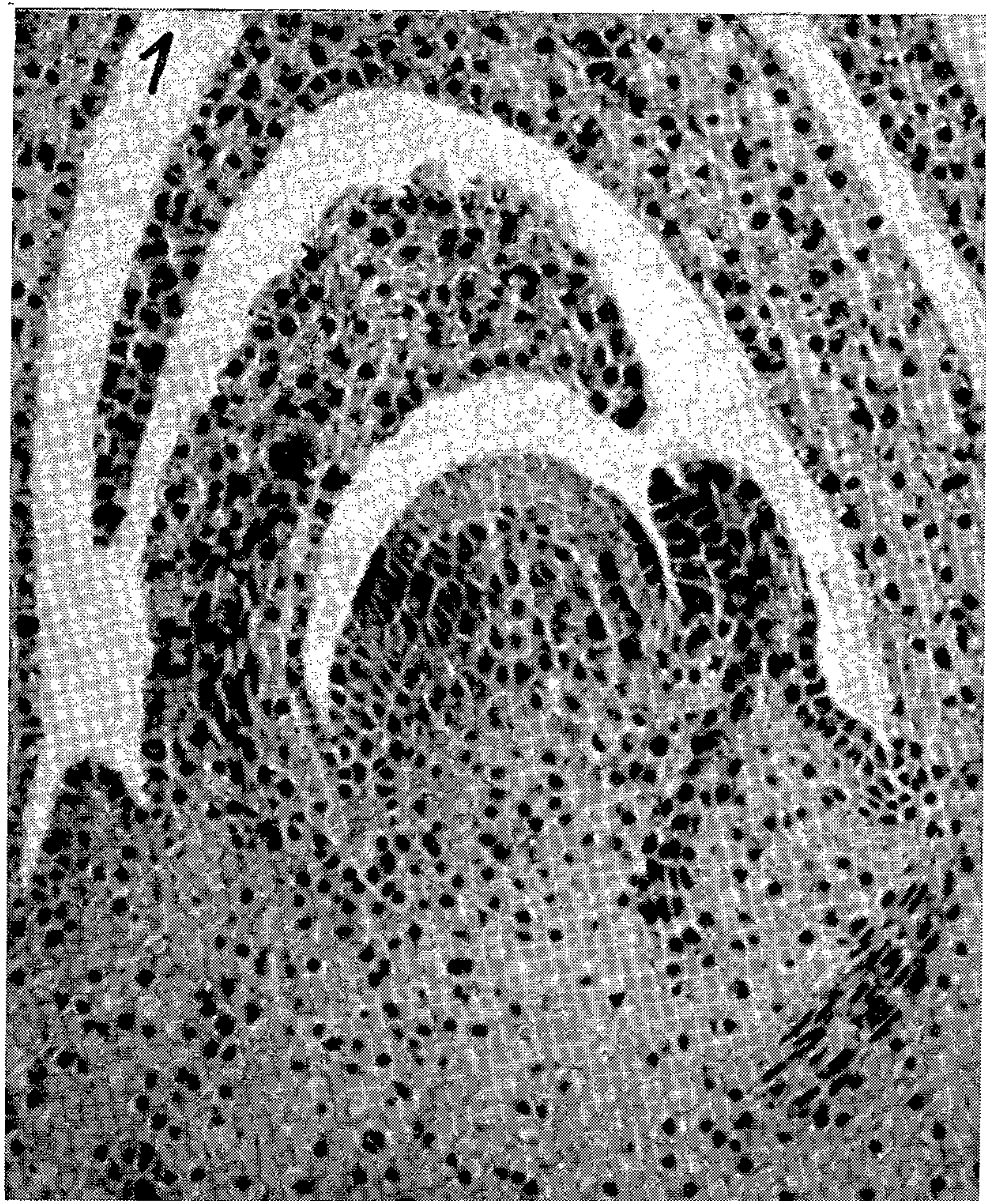
Seule l'étude ontogénique peut résoudre cette question. J'ai, dans ce but, utilisé les bourgeons terminaux épais, qui se redressent à l'extrémité des rhizomes minces traçants. Ces bourgeons (*fig.* 1), de forme régulière, striés par les insertions des écailles et des feuilles, portent latéralement la base des hampes florales. Sachant que le Muguet forme chaque année quatre ou cinq écailles suivies de deux (ou trois) feuilles vertes, il est possible de reconstituer exactement l'histoire du bourgeon étudié (*fig.* 2).

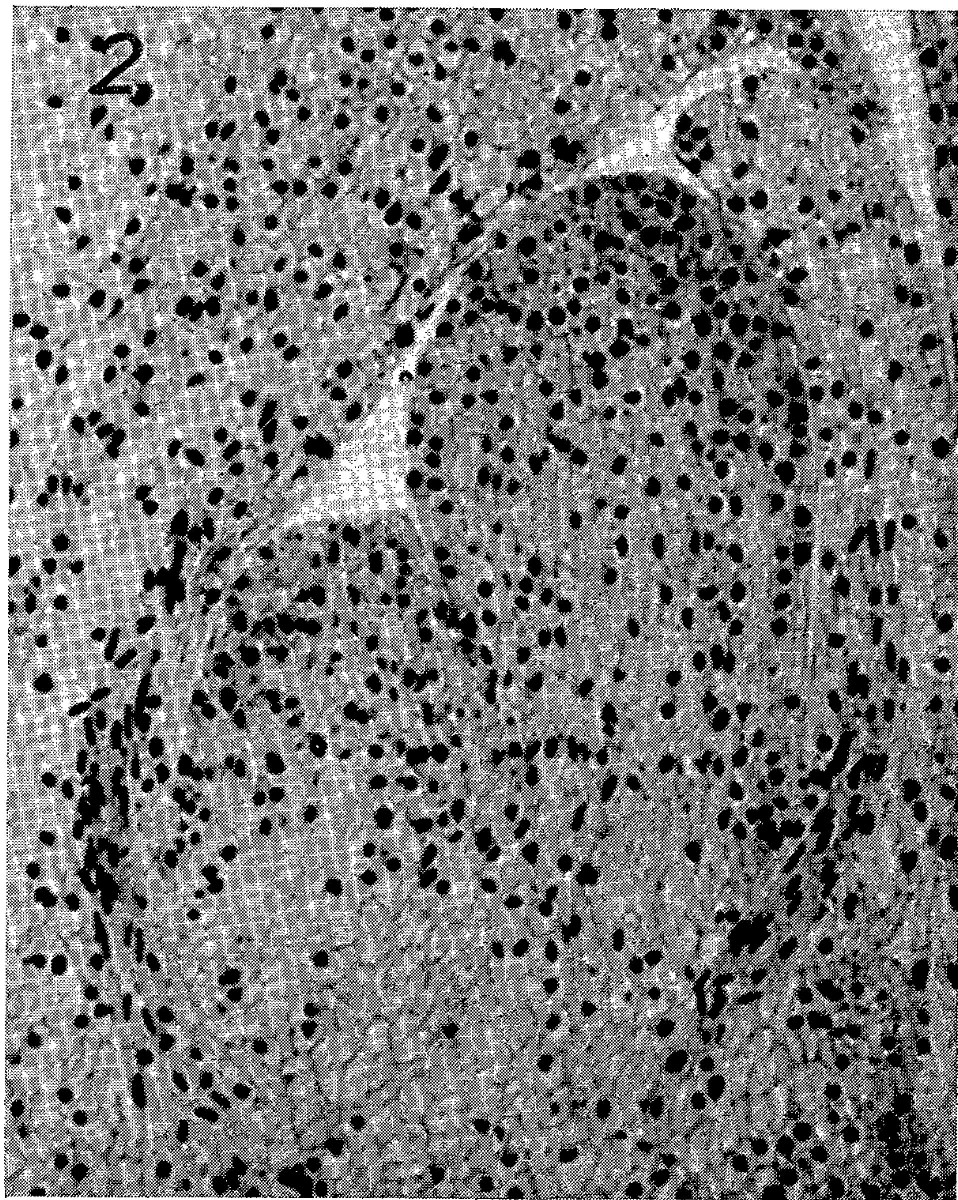
On remarque que sur l'échantillon dessiné une inflorescence *i* n'a été formée que tous les deux ou trois ans. Les deux feuilles vertes *f*, dont la cicatrice est la plus épaisse, s'insèrent exactement au-dessus des inflorescences. Les insertions des écailles qui leur font suite sont circulaires, elles aussi. Seule une écaille *e* non engainante, sensiblement de même niveau que l'inflorescence, n'est insérée que sur une partie du pourtour de la tige.

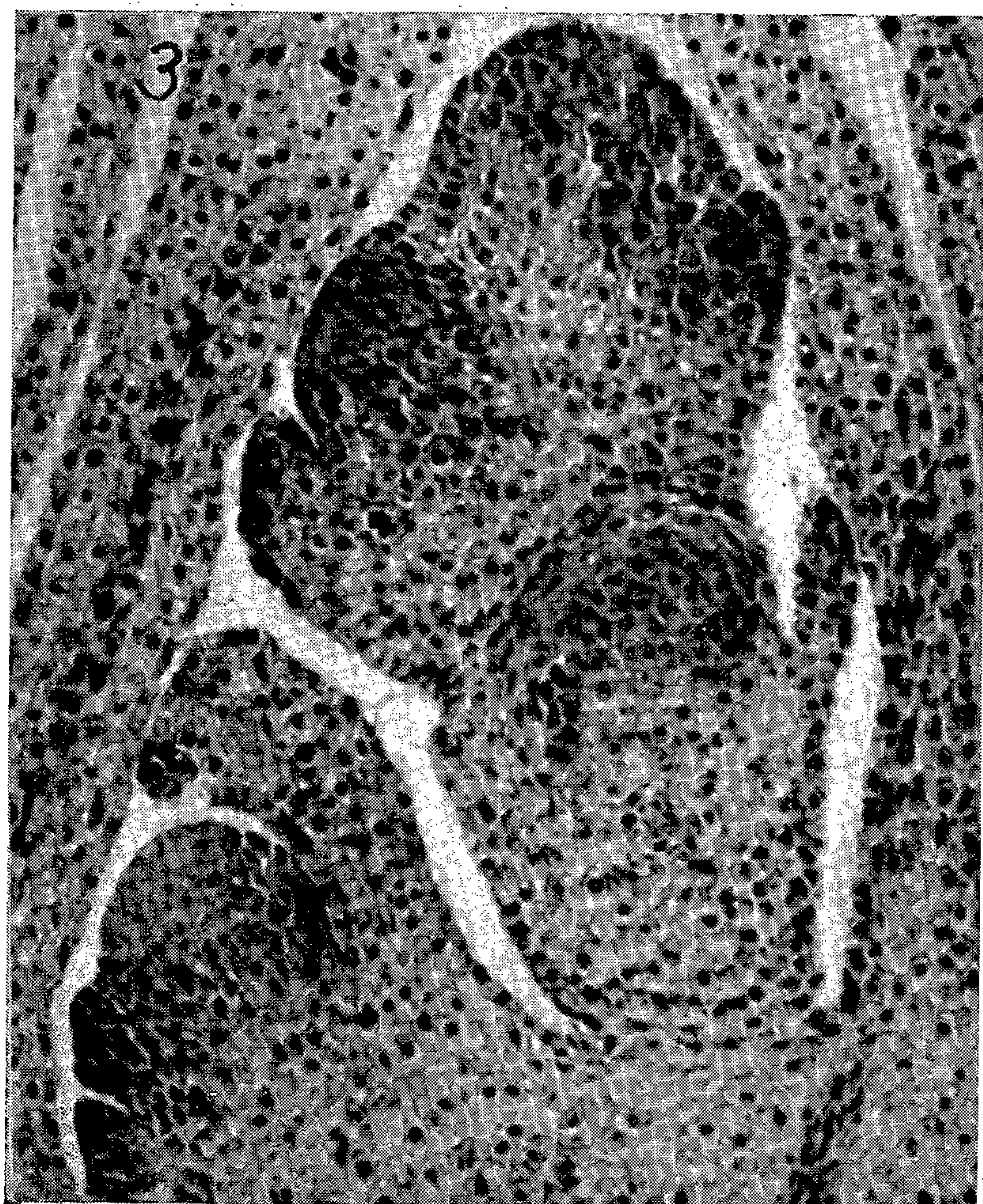
Les photographies de coupes longitudinales expliquent le fonctionnement du sommet du bourgeon terminal. La première au début d'avril (?) montre un point végétatif encadré par les écailles *e*, *f* — 1 et *f* — 2. La coupe passe par l'ouverture circulaire dont sont ouvertes les deux écailles en forme de cône, *f* — 1 et *f* — 2. *e* est l'écaille non engainante qui est insérée au niveau de l'inflorescence. Le point végétatif a encore son apex

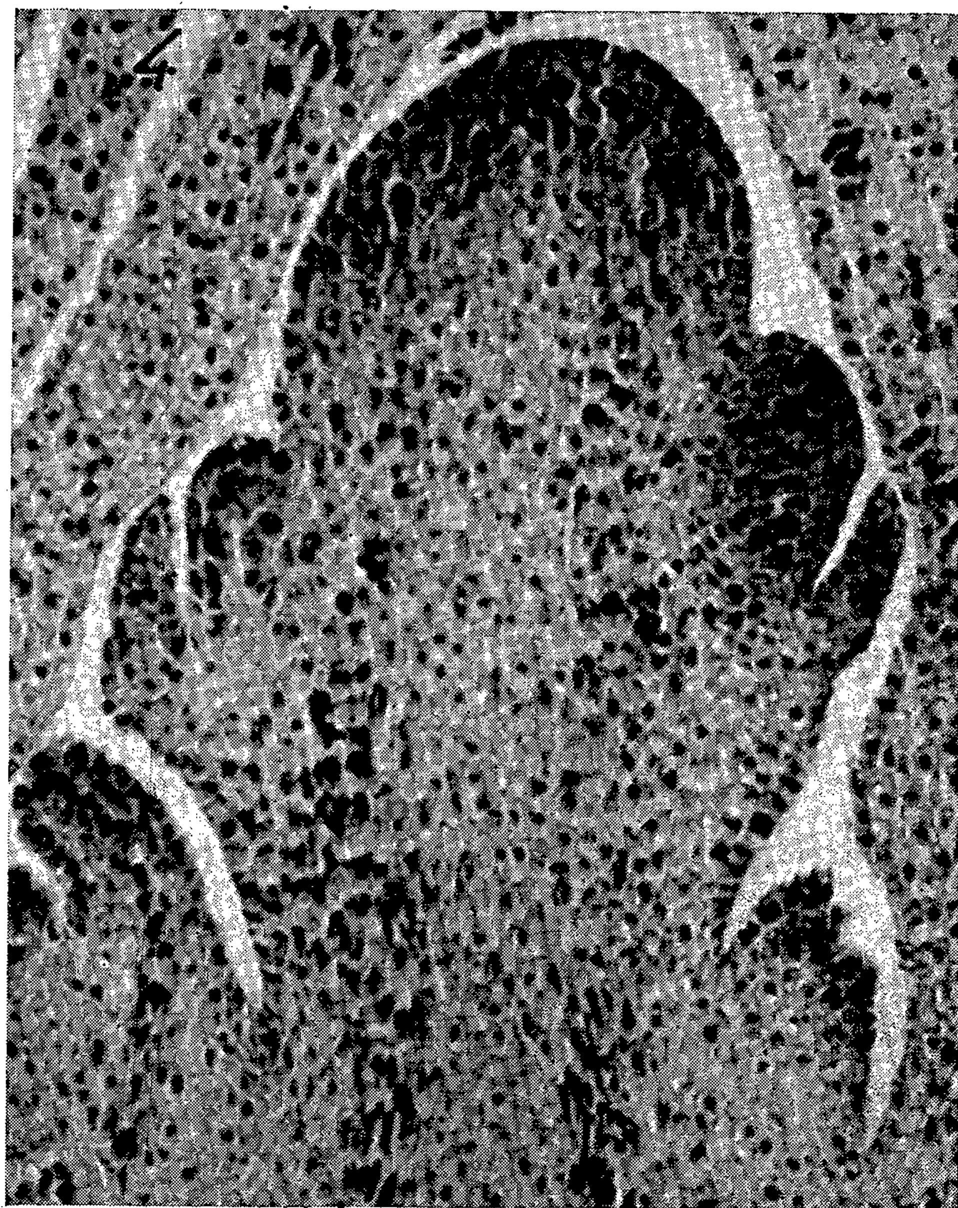


Convallaria maialis. — Étude d'une pousse florifère. — 1, pousse recueillie le 23 février 1960; partie médiane striée par les insertions des écailles et des feuilles; partie supérieure : le bourgeon terminal enveloppé d'écailles. — 2, la pousse grossie, avec indication des insertions des feuilles et écailles durant huit années (1952-1959). *i*, bases d'inflorescence encore visibles; *f*, traces des feuilles vertes; *e*, écaille d'inflorescence; *b*, bourgeons axillaires de feuilles vertes; *r*, racines adventives. — 3, 4, 5 et 6, schémas dont trois correspondent aux photographies et montrent le développement de l'inflorescence et du bourgeon latéral. En 3 (*cf.* photographie 1), l'apex est encore à l'état végétatif; *m. a.*, méristème d'attente; *a. i.*, anneau initial; *c*, zone en coquille; *b*, bourgeon; *e*, dernière feuille formée, qui va donner l'écaille d'inflorescence; *f* — 1 et *f* — 2, écailles. En 4, stade un peu plus avancé : le sommet végétatif a commencé à se transformer en primordium d'inflorescence, *i*; le bourgeon latéral montre sa zone apicale *z. a.*, et son anneau initial *a. i.* En 5 (photographie 2), on voit apparaître la feuille verte *f* + 1. En 6, sont rapprochées dans un même schéma et provenant de coupes différentes du même objet, *à droite* la partie d'une coupe passant par l'axe de l'inflorescence (photographie 4), *à gauche* la partie d'une coupe passant par l'axe du bourgeon végétatif (photographie 3). Lettres comme ci-dessus; de plus *br*, bractée; *fl*, fleur; *m*, manchon; *f* + 2, deuxième feuille verte. En 7, agrandissement du sommet de l'axe, *fig.* 3; *a*, apex. 8, coupe transversale au-dessus de l'insertion de la feuille *f* — 1; *à droite*, *p. i.*, pédoncule de l'inflorescence; *à gauche*, bourgeon végétatif *b* partiellement entouré par la feuille *f*—1.









Photographies de coupes longitudinales de *Convallaria maialis*.
Voir le texte et la légende des figures.

inactif *m.a.*, un anneau initial *a.i.* et au-dessous d'une zone en coquille *c*, sur la gauche, un bourgeon axillaire *b*.

La seconde photographie montre un état plus avancé du développement. *e* s'est beaucoup allongé en même temps que la partie principale de l'apex où l'activité cellulaire, préparant l'inflorescence *i*, tend à se généraliser. Maintenant bien isolé de la partie principale qui prolonge exactement l'axe général, le bourgeon latéral a pris les caractères d'un apex végétatif : son axe se recourbe presque à l'horizontale et ses bords supérieurs et inférieurs font voir en coupe un anneau initial *a.i.* nouvellement formé.

La photographie numérotée 4 montre, coupée suivant son axe, une jeune inflorescence où de chaque côté, à mi-hauteur, une bractée *br* et un primordium floral *fl* sont reconnaissables, tandis que le sommet, largement arrondi, présente le « manchon » *m* d'une inflorescence. En bas, à gauche, la coupe effleure le bourgeon végétatif, coupant une ébauche foliaire $f + 1$ suivant son procambium.

La photographie numérotée 3 passe tangentiellement à la même inflorescence où deux fleurs sont particulièrement visibles, alors qu'elle coupe suivant son axe le bourgeon végétatif; celui-ci est entouré par une émergence foliaire $f + 1$, à l'état d'ébauche, déjà rencontrée sur la photographie 3 et par un primordium foliaire $f + 2$. L'anneau initial est organisé. A l'apex, le méristème d'attente est visible.

Ainsi c'est le sommet de la tige qui donne naissance à l'inflorescence, tandis que le bourgeon végétatif nouveau naît à l'aisselle de l'écaille $f - 1$. Le mode de croissance du Muguet, *Convallaria maialis*, est sympodial.

On remarquera d'ailleurs sur une coupe transversale (*fig.* 8) qu'un changement important se produit. Toutes les écailles antérieures, distiques, comportaient un plan de symétrie commun; la pousse nouvelle, par développement du bourgeon végétatif, va adopter un plan de symétrie orthogonal au précédent; la première feuille $f + 1$ qui se développera en feuille verte, est déjà oblique par rapport au plan précédent. Ce changement de plan explique que, sur le dessin externe du bourgeon, les deux inflorescences qui se suivent soient insérées à 90°.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) A. BRAUN, *Das Individuum der Pflanze*, Berlin, 1853.

(2) W. TROLL, *Vergleichende Morphologie der höheren Pflanzen*, I, 1, Leipzig, 1937.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'eau de mer et le froid, facteurs de levée de la dormance pour les semences de* Triglochin maritimum *L.* Note (*) de M. **Paul Binet**, présentée par M. Raoul Combes.

Les semences de *Triglochin maritimum* L. présentent une inhibition d'origine péricarpique. Cette dormance peut être supprimée partiellement par un séjour des fruits dans de l'eau de mer à 24°. La levée de la dormance est plus complète si le séjour dans l'eau de mer a lieu à 3°. Elle est moins bonne si l'on utilise de l'eau de mer diluée.

En expérimentant sur des semences de *Triglochin maritimum* L. récoltées en août 1958, en Charente-Maritime, près de Fouras, nous avons montré (1) que la germination de ces unités monospermes indéhiscentes, dans l'eau de pluie à 24°, à l'obscurité est très mauvaise. Cette dormance est d'origine péricarpique. Elle est levée très partiellement par la lumière et totalement par le froid appliqué convenablement.

Nous avons retrouvé ces faits sur des semences de la même espèce récoltées en septembre 1959, à Sallenelles (Calvados). Les expériences décrites ci-dessous complètent les résultats précédents du fait que nous avons fait intervenir un facteur externe supplémentaire : l'eau de mer. En effet le *Triglochin maritimum* se développant dans des marécages saumâtres l'eau de mer est susceptible de modifier le comportement des semences avec lesquelles elle entre en contact.

Les résultats réunis ci-dessous ont tous été obtenus en utilisant des lots de 100 semences. Comme parmi celles-ci quelques-unes ne contiennent pas de graines, à la fin de chaque essai, les fruits non germés sont ouverts. Le dénombrement des graines réellement présentes peut être fait. Les pourcentages de germinations sont exprimés en fonction de ce nombre de graines. Toutes les expériences ont lieu en milieu liquide, dans des tubes bouchés, à 24°. Quand la lumière est utilisée, un éclairement de 500 lx est réalisé au niveau des semences grâce à un tube fluorescent « Mazda Blanc Super » de 16 W. Quand un séjour au froid est nécessaire le matériel vivant est placé à 3°.

Première expérience. — Action d'un séjour plus ou moins prolongé des semences dans l'eau de mer. Des lots de fruits sont immergés dans de l'eau de mer pendant 0, 5, 10, 20, 30, 40 ou 60 jours. Après ce traitement les semences sont lavées à l'eau de pluie et conservées dans ce liquide. A la lumière, il n'y a jamais de germination dans l'eau de mer. Dès le passage dans l'eau de pluie, la germination a lieu. Alors que le témoin fournit 25 % de germinations, les lots ayant séjourné pendant 10 et 20 jours dans l'eau de mer donnent 47 et 43 % de germinations. Les pourcentages de germinations obtenus avec les autres lots sont tous compris entre 25 et 47 % indiquant que si le séjour dans l'eau de mer améliore la germi-

nation dans l'eau de pluie, il existe cependant une durée optimale d'immersion comprise entre 10 et 20 jours. A l'obscurité aucun résultat positif n'a été enregistré. Quel que soit le traitement utilisé la germination reste très mauvaise (6 à 15 % de germinations).

Deuxième expérience. — Action d'un séjour des semences dans l'eau de mer plus ou moins diluée. Des lots de fruits sont plongés pendant 11 jours dans de l'eau de mer ou dans de l'eau de mer diluée 2 ou 4 fois. Après ce traitement, les semences sont lavées et immergées dans de l'eau de pluie. A la lumière, il n'y a jamais de germination avant le passage dans l'eau de pluie. Dans ce liquide, le pourcentage de germinations est d'autant meilleur que les semences ont été plongées primitivement dans de l'eau de mer plus concentrée.

Troisième expérience. — Action du froid sur des semences immergées dans de l'eau de mer ou de l'eau de pluie. Tous les lots de fruits subissent un prétraitement qui consiste en une immersion pendant 20 jours, dans de l'eau de mer ou de l'eau de pluie à 3 ou à 24° à l'obscurité. Après ce prétraitement, les semences sont lavées et plongées dans de l'eau de pluie ou de l'eau de mer plus ou moins diluée, à la lumière ou à l'obscurité. Le tableau ci-dessous indique quels sont les pourcentages de germinations obtenus dans ces différents cas.

	Prétraitement dans eau de mer à				Prétraitement dans eau de pluie à			
	3°		24°		3°		24°	
Germination dans	L (*).	O (*).	L.	O.	L.	O.	L.	O.
Eau de mer	3	0	0	0	0	0	0	0
Eau de mer diluée :								
2 fois	30	33	0	3	43	4	16	0
4 fois	71	50	10	3	54	40	31	2
Eau de pluie	83	61	39	12	83	75	45	4

(*) L, lumière; O, obscurité.

Conclusions. — De ces expériences nous pouvons déduire que :

1° à 24°, à la lumière, le passage des fruits de l'eau de mer dans de l'eau de pluie lève la dormance d'un certain nombre de semences à condition que le séjour dans l'eau de mer ne soit pas trop prolongé;

2° dans les conditions précédentes, la levée de la dormance est fonction de la concentration de l'eau de mer. Elle est d'autant moins bonne que l'eau de mer est plus diluée;

3° le froid supprime la dormance des semences de *Triglochin maritimum.* Il est aussi efficace sur des fruits immergés dans de l'eau de mer que sur des semences plongées dans de l'eau de pluie. Cependant, à l'obscurité, il permet à un certain nombre de fruits qui ont subi le froid dans l'eau de mer, de germer dans de l'eau de mer diluée 2 fois ce que ne font pas les semences refroidies dans de l'eau de pluie;

4° à 24°, l'immersion des fruits pendant 20 jours, dans de l'eau de pluie, à l'obscurité, lève la dormance après retour à la lumière et permet même la germination d'un certain nombre de semences dans de l'eau de mer diluée 2 ou 4 fois. L'immersion dans de l'eau de mer sous les mêmes conditions est moins efficace.

En résumé, nous constatons que l'immersion des fruits de *Triglochin maritimum* dans de l'eau de mer ou de l'eau douce et la réfrigération de ces fruits sont des facteurs très importants dans la suppression de l'inhibition péricarpique que ces semences présentent et dans l'acquisition par celles-ci d'une aptitude à germer dans de l'eau salée. Immersion et réfrigération sont réalisées dans les stations où ce *Triglochin* se développe et concourent vraisemblablement toutes deux à la réalisation de la germination abondante qu'on observe tous les ans, au début du printemps, dans les marais saumâtres de nos régions.

(1) P. BINET, *Bull. Soc. Linn. Norm.*, 1959, p. 131-142.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Caractères morphologiques et anatomiques de tiges de* Phaseolus vulgaris *rendues volubiles par l'acide gibbérellique.* Note de MM. **Yves Monnier** et **Lucien Baillaud**, présentée par M. Raoul Combes.

Ces tiges présentent la plupart des caractères morphologiques et anatomiques des plantes volubiles : feuilles petites et appliquées contre la tige jusque dans la zone de plus grand allongement, où la tige, courbée, est formée de tissus peu différenciés.

Dans une Note récente [1] nous avons décrit le mouvement révolutif d'exploration de la tige d'un *Phaseolus vulgaris* nain rendu volubile par des badigeonnages de solutions à 1/10 000 d'acide gibbérellique. En utilisant les méthodes d'observation de A. Tronchet [2] nous avons montré que ces mouvements sont très semblables à ceux des tiges spontanément volubiles. L'objet de la présente Note est d'étudier si une telle similitude existe aussi dans la morphologie et la structure anatomique; nous nous référons aux données rassemblées sur les plantes volubiles par l'un de nous [3]; un travail analogue a d'ailleurs déjà été entrepris pour le *Zinnia* [4].

La variété utilisée est le Haricot nain « supermétis grain chamois strié vert et blanc ». Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment [1]. Après avoir plongé les graines dans l'eau pendant 18 h, nous les avons semées dans des pots placés dans un bac à eau; les plantes se sont développées sous une température de $25 \pm 1^{\circ}$ C, un éclairement blanc de 2 500 à 3 500 lx sensiblement continu et un degré hygrométrique de 60 à 80 %. Le traitement consiste en l'apport quotidien d'une goutte de solution d'acide gibbérellique à 1/10 000 sur l'apex de l'épicotyle à partir du 10e jour. Dès le 12e jour (c'est-à-dire après 2 jours de traitement) l'aspect de la plante est très modifié, et ce phénomène va s'amplifier encore par la suite.

Un examen même rapide montre de profondes analogies entre la morphologie externe de nos sujets traités et celle des *Phaseolus* spontanément volubiles. Les entre-nœuds atteignent une dizaine de centimètres, la tige est très grêle, les feuilles n'achèvent leur développement qu'à plus de 20 cm de l'apex et elles restent appliquées contre la tige jusque dans la zone d'allongement. Ce sont là les caractères généraux [en particulier le « bourgeon dissocié » [5]] des tiges volubiles [6]. Bien que l'acide gibbérellique ait pour propriété de faire parfois acquérir une couleur vert jaunâtre aux feuilles et d'entraver leur développement final [4], chez le *Phaseolus* nous n'avons remarqué ces phénomènes qu'avec une très faible intensité [1]. Nous avons d'autre part déjà signalé que les bourgeons axillaires sont plus étirés chez les plants traités que chez les *Phaseolus* sponta-

nément volubiles et que le nombre des entre-nœuds de l'adulte reste faible : ce sont là les seules différences morphologiques importantes, dans nos conditions d'expériences, entre les *Phaseolus* à volubilisme spontané et ceux à volubilisme provoqué.

La région de plus grande courbure des plantes traitées est constituée des régions histologiques suivantes : épiderme velu, anneau de parenchyme et de collenchyme, assise amylifère à amidon mobile, massifs procambiaux et libéro-ligneux très peu différenciés (pas plus d'un ou deux vaisseaux lignifiés par faisceau) et parenchyme médullaire. Cette région de plus grande courbure est la zone motrice et la zone de plus grande croissance de la tige. Juste en dessous, on observe le développement et la lignification rapide du bois et la différenciation de paquets de fibres à la périphérie de chaque massif libérien. La tige adulte a un diamètre faible et possède des vaisseaux de grand calibre.

L'activité motrice est donc localisée dans une zone de croissance rapide très peu lignifiée et munie d'une assise amylifère; elle précède une brusque lignification de la tige ainsi que le déploiement des feuilles et leur maximum de croissance. Ce sont là (³) des caractères communs à la majorité des plantes spontanément volubiles, en particulier le *Phaseolus vulgaris*.

Des faits semblables ont été observés chez le *Zinnia* traité par l'acide gibbérellique (⁴) (activité révolutive localisée dans une zone peu lignifiée douée d'un allongement accéléré); mais le *Zinnia* ainsi traité présente vite un aspect chlorotique et ses feuilles se flétrissent prématurément : au contraire, chez la variété naine du *Phaseolus vulgaris*, l'acide gibbérellique provoque l'apparition de caractères de volubilisme sans symptômes bien visibles de dégradation, dans nos conditions d'expérience. Du point de vue morphogénétique et anatomique comme du point de vue des mouvements révolutifs on a affaire à une phénocopie; l'acide gibbérellique remplace, dans une certaine mesure, les facteurs d'ordre génétique susceptibles de déterminer le port volubile (⁷). Comme le suggère Lona, les espèces sont diversement prédisposées à acquérir un port grimpant; on peut se demander si les plantes les plus capables de rester vigoureuses et d'acquérir un port typiquement grimpant sous l'influence de l'acide gibbérellique n'appartiennent pas, précisément, aux espèces qui possèdent déjà des variétés grimpantes viables.

(¹) L. BAILLAUD et Y. MONNIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4032.
(²) A. TRONCHET, *Ann. Univ. Lyon*, 3ᵉ série, Sc. nat., 1942, p. 1-17.
(³) L. BAILLAUD, *Thèse Sciences*, Besançon, 1957.
(⁴) A. TRONCHET, J. TRONCHET et J. P. PERNEY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1328 et travaux en cours.
(⁵) A. MAIGE, *Thèse Sciences*, Paris, 1900.
(⁶) W. TROLL, *Vergleichende Morphologie der höheren Pflanzen*, Borntraeger, Berlin, 1937-1939.
(⁷) F. LONA, A. BOCCHI et A. PERRI, *Nuovo Giorn. bot. Ital.*, 63, 1956 paru 1957, p. 496.

RADIOBIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action des rayons γ sur l'activité phospho-transférante de phosphatases végétales.* Note (*) de Mme **Cécile Sosa-Bourdouil** et M. **Paul Bonet-Maury**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Nous nous sommes proposé d'étudier le comportement du système phosphatasique naturel vis-à-vis des rayons γ, parallèlement aux modifications produites sur les enzymes correspondantes plus ou moins purifiées ([5]). En première approximation, nos expériences ont porté sur des préparations enzymatiques relativement proches du système naturel, que nous comparerons aux résultats obtenus à partir des organes irradiés.

L'action phosphotransférante des phosphomonoestérases a été mise en évidence par Axelrod ([1]), Courtois, Anagnostopoulos et coll. ([2]).

On admet que les activités hydrolytique et transférante sont portées par la même enzyme, mais il n'y a pas de certitude à ce sujet. Cependant dans un cas, les essais de purification de London et Hudson ([4]) ont abouti à une seule protéine effectuant l'hydrolyse et le transfert.

Nous avons essayé d'obtenir des renseignements complémentaires, par l'analyse des courbes de radio-inactivation de préparations enzymatiques desséchées, soumises à l'action des rayons γ du ^{60}Co suivant la technique précédemment décrite ([5]), ([6]).

Mesure de l'activité enzymatique. — Elle est déterminée à partir d'une solution 0,005 M de *p*-nitrophénylphosphate disodique employé comme donneur, et le méthanol 5 M ou le glycérol 4 M comme accepteurs de phosphore. L'activité phosphatasique est mesurée par la quantité de *p*-nitrophénol libérée. En présence d'eau seulement, cette quantité correspond, molécule à molécule, à la quantité de phosphore orthophosphorique libérée dans le milieu. En présence d'eau additionnée d'alcool, il peut y avoir, de plus, transfert, et l'activité phosphotransférante est mesurée par la quantité de phosphore ([5]) combinée à l'alcool : cette valeur est calculée par différence entre la quantité de phosphore correspondant à celle de *p*-nitrophénylphosphate hydrolysée et la quantité de phosphore orthophosphorique restant libre dans le milieu ([2]), ([3]). Dans les conditions des expériences on a vérifié la proportionnalité entre l'activité mesurée et la quantité de matériel enzymatique utilisé.

Préparations enzymatiques. — *a. Phosphatase acide, purifiée* (Fluka).

b. Fucus. — Les pontes mâles sont recueillies dans l'eau de mer à Concarneau (Laboratoire du Collège de France) et séparées par centrifugation. Le produit frais est traité à l'alcool à 95° glacé et centrifugé, lavé à l'alcool et à l'éther, séché dans le vide et pulvérisé.

c. Helleborus. — Les filets des étamines sont séchés, pulvérisés et traités à l'alcool à 96° à froid, lavés à l'éther et séchés.

d. Avena [3]. — Les grains d'avoine sont séparés des glumelles, pulvérisés à sec et mis en présence d'eau distillée (cinq fois le poids) et laissées en contact avec agitation mécanique 3-4 h à 4°.

e. Capsium. — Les graines de piment sont traitées de la même façon. Après centrifugation, le liquide surnageant est traité quatre fois par son volume d'alcool à 95° glacé. Le précipité recueilli est lavé à l'alcool et l'éther, séché, pulvérisé.

COURBES D'INACTIVATION ENZYMATIQUE. — L'activité initiale étant n_0 et n l'activité restante, les valeurs de n/n_0 sont portées en ordonnées logarithmiques, et les doses d'expositions en abscisses, exprimées en rœntgens. Lorsque la courbe expérimentale est une droite, la dose d'inacti-

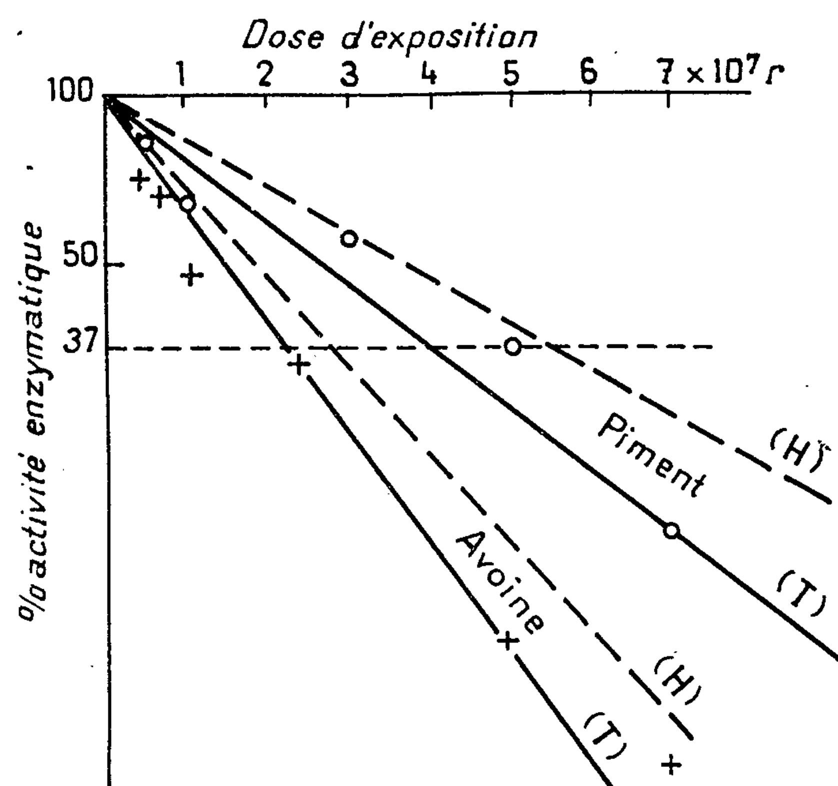


Fig. 1.

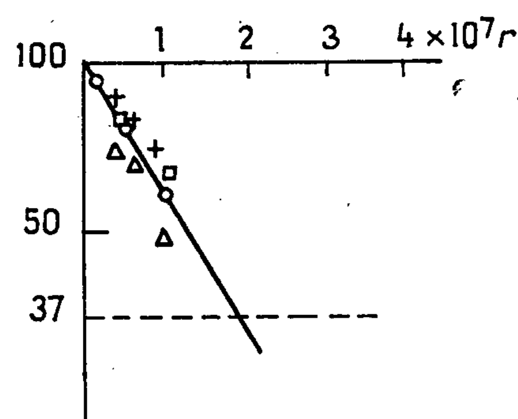


Fig. 2.

vation 37 % (D^{37}) caractérise sa pente et permet de calculer le poids moléculaire (P. M.) de la particule supportant l'activité enzymatique.

La radio-inactivation d'une phosphatase purifiée, non transférante sur les substrats utilisés, a donné une loi linéaire pour l'hydrolyse du *p*-nitrophénylphosphate : le poids moléculaire calculé, de 18 000, est en bon accord avec celui de 21 000 trouvé précédemment pour l'Hellébore [5]. La préparation phosphatasique d'Hellébore (transférant à 25 % sur méthanol 5 M) donne également une droite pour l'hydrolyse (H) et le transfert (T), la courbe de transfert se trouvant au-dessous de celle de l'hydrolyse; les P. M. : H = 17 000, T = 24 000, ont des valeurs voisines des précédentes. La préparation de *Fucus* (transférant à 28 % sur le glycérol 4 M) donne des résultats analogues pour l'hydrolyse (H = 24 000), mais un P. M. presque double pour le transfert (T = 40 000).

En assimilant à des droites (*fig.* 1) les courbes d'inactivation obtenues pour les préparations d'avoine (72 % de transfert sur méthanol 5 M) et de piment (49 % de transfert sur glycérol 4 M) on obtient les P. M. suivants :

Piment : H = 14 000, T = 19 000; *Avoine :* H = 25 000, T = 32 000.

On constate cependant que pour les doses entre 0 et 10^7 rœntgens, les points expérimentaux sont toujours au-dessous des courbes tracées et peuvent s'aligner sur une même droite correspondant à un P. M. 40 000 (*fig.* 2). On est amené à penser que les courbes expérimentales peuvent se composer de deux parties principales et que la radio-inactivation s'effectue en deux phases : la première mettrait en jeu une particule de P. M. 40 000, tandis que la deuxième correspondrait à des molécules plus petites soit :

Piment : H = 9 000, T = 12 000; *Avoine :* H = 22 000, T = 24 000.

Il est possible que la préparation enzymatique corresponde à un mélange de molécules phosphatasiques de poids moléculaires différents. Par ailleurs, le degré de pureté de l'enzyme n'est pas suffisant pour exclure la présence d'un activateur qui serait détruit plus rapidement que l'enzyme.

Si l'on compare avec les résultats obtenus par irradiation des semences entières, puis réduites en poudre pour l'essai, on retrouve deux pentes comme précédemment. Les poids moléculaires calculés pour la deuxième partie de la courbe sont encore plus faibles (H et T) : piment, 6 000; avoine, 9 000. La radiorésistance apparente de la molécule d'enzyme séchée dans son milieu naturel est compatible avec les observations récentes sur les variations de radiorésistance d'enzymes en présence de diverses substances artificiellement ajoutées [7], [8]. Cependant, en ce qui concerne les phosphatases, l'augmentation apparente d'activité que nous avons constatée au début de l'irradiation (avant la zone destructrice) peut être due à une solubilisation d'une partie du stock d'enzyme, primitivement insoluble, décroché des structures cellulaires sous l'effet du rayonnement.

La molécule d'enzyme peut comporter une partie inactive, dissociée partiellement ou complètement de la partie active par l'effet direct ou indirect du rayonnement. Compte tenu des incertitudes expérimentales et en retenant l'hypothèse d'une radio-dissociation de l'enzyme, les différentes valeurs des P. M. obtenues tant pour l'hydrolyse que pour le transfert, sont assez proches pour qu'on puisse raisonnablement penser qu'il s'agit d'une même fonction. La confrontation avec d'autres méthodes reste cependant nécessaire pour affirmer cette interprétation, et une étude biochimique plus approfondie est en cours.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) B. Axelrod, *J. Biol. Chem.*, 172, 1948, p. 1.
(2) C. Anagnostopoulos, J. E. Courtois et P. Servant, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 36, 1954, p. 1585.
(3) Anagnostopoulos et A. Lino, *Ibid.*, 39, 1957, p. 781.
(4) London et Hudson, *Bioch. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 475.
(5) P. Bonet-Maury et C. Sosa-Bourdouil, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 113.
(6) C. Sosa-Bourdouil et P. Bonet-Maury, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 227.
(7) A. Norman et W. Ginoza, *Natüre*, 179, 1957, p. 520; *Radiation Research*, 9, 1958, p. 77.
(8) Braams, Hutchinson et Ray, *Nature*, 182, 1958, p. 1506.
(9) Delsal et Maunhouri, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 40, 1958, p. 1623.

CYTOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Étude spectrographique dans l'infrarouge d'une lignine native de* Populus Canescens *Sm.* Note (*) de MM. **André Robert** et **Jacques Desmet**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude de l'absorption dans l'infrarouge de la lignine native de *Populus canescens* Sm et des quatre constituants obtenus par précipitation fractionnée, révèle, dans ces substances, la présence de tous les caractères propres aux lignines. Quoique très comparables, les fractions ne sont pas identiques et cette lignine native doit être considérée comme un mélange de substances chimiquement très voisines.

Dans une Note précédente ([1]), l'un de nous a montré qu'une lignine native de *Populus canescens* Sm. peut être fractionnée en quatre constituants (A, B, C et D). Les courbes d'absorption dans l'infrarouge de cette lignine et de ces quatre substances, sont ici interprétées ([2]) et comparées à celles de lignines provenant d'une autre dicotylédone (*Betula* sp.). L'étude spectrographique a été réalisée sur un appareil enregistreur « Leitz ».

Lignine native de Populus Canescens *non fractionnée* (*L. n. P. c. totale*). — L'étude du spectre de cette lignine nous permet de constater :

— *à* 3 400-3 000 cm^{-1} : une bande large correspondant aux vibrations des groupements —OH, alcoolique et phénolique (bande décalée vers les faibles fréquences par suite d'associations intermoléculaires);

— *entre* 2 830 *et* 2 750 cm^{-1} : deux bandes attribuables aux vibrations de valence C—H (aliphatique);

— *à* 1 710-1 680 cm^{-1} : une bande très intense provenant des vibrations de valence C=O (carbonyle ou carboxyle);

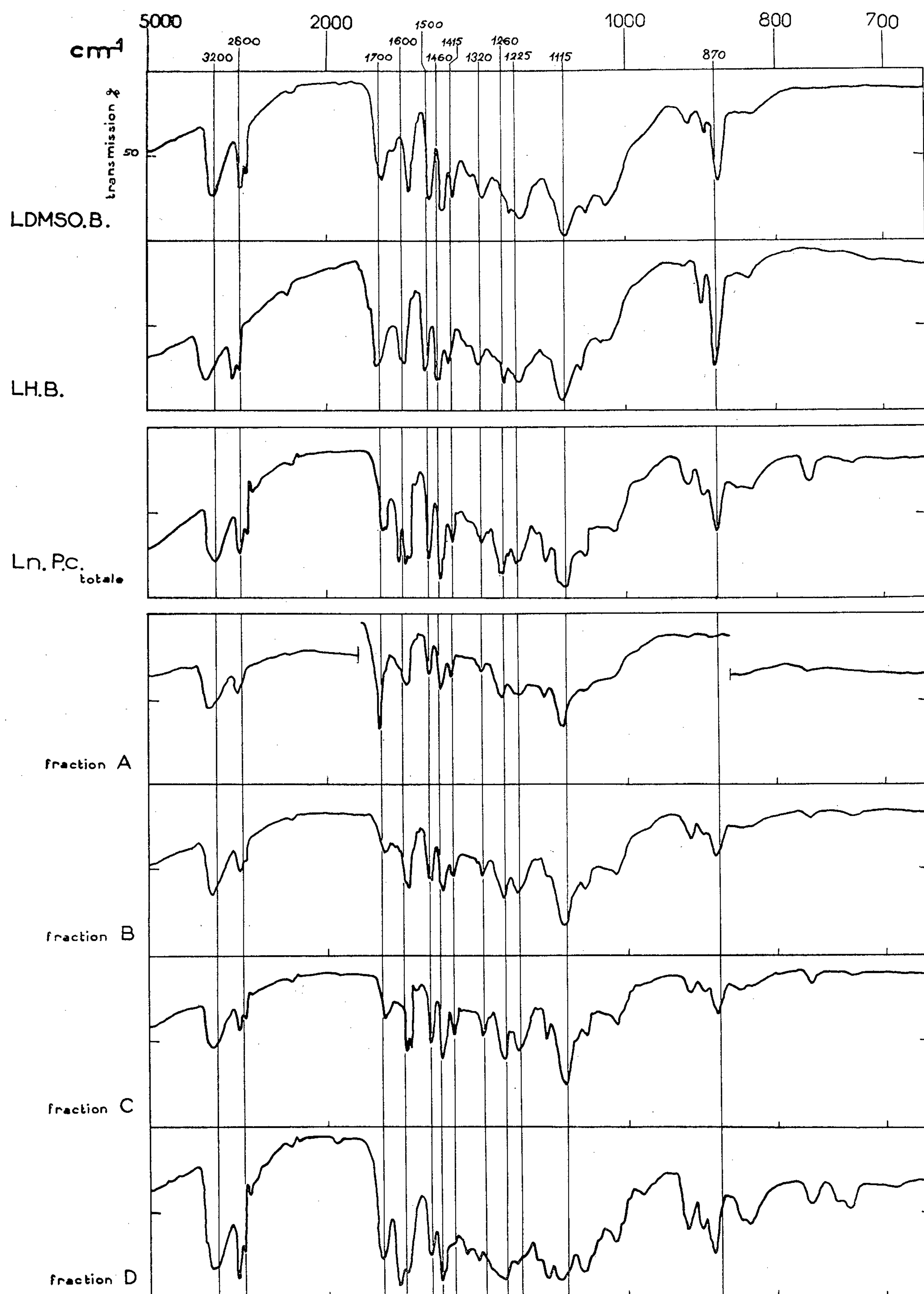
— *à* 1 320 *et à* 1 225 cm^{-1} : deux bandes attribuables à des groupements aldéhydiques aromatiques;

— *vers* 1 600 *et* 1 500 cm^{-1} : deux bandes très intenses caractéristiques du noyau aromatique. Le dédoublement de la première en deux bandes situées à 1 590 et à 1 580 cm^{-1}, peut être attribué à la présence de noyaux aromatiques conjugués, ou encore, de groupements C=O, directement attachés au noyau;

— *à* 1 620 cm^{-1} : une bande intense qui peut trouver son origine dans les vibrations de liaison C=C éthylénique (groupements pouvant être conjugués au noyau aromatique : position à 1 620 cm^{-1} de cette bande et coexistence de la bande à 1 580 cm^{-1});

— *à* 1 270-1 250 *et* 1 130-1 100 cm^{-1} : deux bandes très nettes attribuables aux vibrations de groupements éthers (—OCH_3 notamment).

L'allure générale caractéristique des spectres des lignines est rappelée par les courbes de deux lignines typiques de *Betula* sp. L'une d'elle (L. H. B.) provient d'une cuisson sous pression de copeaux de bois dans un solvant hydrotropique (solution aqueuse de benzoate de sodium). L'autre, (L. DMSO. B.) étant obtenue en traitant de la sciure du même bois, par le



diméthylsulfoxyde. Ces spectres présentent de grandes analogies avec celui de la lignine native de Peuplier. Celui-ci possède notamment, bien marquées et souvent très fines, toutes les bandes d'absorption correspondant aux groupements typiques des lignines. La similitude se retrouve également dans l'existence de diverses bandes non identifiées (en particulier celles

situées vers 870 cm^{-1}). Toutefois, des différences sont à signaler : existence, pour la lignine native, de la bande à 1 620 cm^{-1} et dédoublement de la bande vers 1 600 cm^{-1}. Suivant les spectres, notons, pour chaque bande, les variations de son intensité relative et la valeur particulière de la fréquence correspondant à son maximum.

Étude comparative des fractions A, B, C et D. — Ces quatre constituants présentent pratiquement toutes les bandes d'absorption de la lignine native non fractionnée. Toutefois, le groupement C=C éthylénique (bande à 1 620 cm^{-1}) ne se manifeste qu'en D. Par ailleurs, dans la zone des fréquences inférieures à 900 cm^{-1} l'absorption est faible et continue pour A, tandis qu'elle se traduit par des bandes bien définies en B, C et D, très intenses dans ce dernier constituant. Le caractère aromatique peut être attribué aux quatre fractions. Les deux maxima à 1 590 et 1 580 cm^{-1} ne sont visibles qu'en B et C, tandis que A et D ne présentent dans cette zone qu'une bande unique située entre 1 600 et 1 580 cm^{-1}. Dans la région comprise entre 3 500 et 2 500 cm^{-1} et pour A, B et C, l'absorption due aux —OH est nettement plus forte que celle correspondant aux C—H et les rapports entre les intensités de ces bandes semblent être assez comparables. Dans la fraction D, l'absorption pourtant intense due aux —OH est moins accusée que celle provoquée par les liaisons C—H. Vers 1 700 cm^{-1}, la bande attribuée au groupement C=O varie considérablement : intense et fine, elle se situe à 1 710 cm^{-1} pour A; B et C se caractérisent par une bande de faible intensité ayant son maximum vers 1 690 cm^{-1}; D montre une bande très intense vers 1 700 cm^{-1}.

Conclusions. — Les procédés physiques que nous avons utilisés pour fractionner la lignine native de *Populus canescens* Sm. ont conduit à la séparation de quatre substances, chimiquement très voisines, possédant toutes la structure aromatique et les groupements fonctionnels typiques des lignines d'extraction. Toutefois, si l'analyse des spectres révèle une grande analogie entre les fractions B et C, elle met en évidence pour A et D, l'existence de différences très sensibles. Ces différences pourraient être attribuées, soit à de légères modifications structurales, soit à la variation du nombre et de la position relative des groupements fonctionnels dans les molécules de lignine.

Comme nous l'avons déjà signalé [1], les quatre constituants A, B, C et D ne sont certainement pas des substances pures, et cette lignine native de *Populus canescens* Sm. doit être considérée comme un mélange complexe de substances chimiquement très voisines.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3374.

(2) L. J. Bellamy, *The infra-red spectra of complex molecules*, Methuen, London, 1954.

(*École française de Papeterie, Grenoble.*)

BIOCHIMIE. — *Effets de divers traitements appliqués aux semences de Betterave sur la composition biochimique des tubercules.* Note (*) de Mlle **Suzanne Gassian**, MM. **Michel Marchand** et **Jean Séchet**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Le traitement par les basses températures des glomérules de Betterave en germination ou leur lavage à l'eau courante pendant 48 h déterminent un accroissement pondéral de l'appareil végétatif. Il est montré que ce phénomène est concomitant d'une augmentation de la matière sèche, des glucides solubles, surtout du saccharose, et d'une diminution des protides.

Il a été signalé [1] qu'un traitement de réfrigération à 2° C des semences de Betterave en germination déterminait à la récolte une augmentation pondérale des tubercules et des feuilles. Un entraînement par l'eau courante des substances inhibitrices du fruit provoque aussi un accroissement de l'appareil végétatif [2]. Il convenait alors de rechercher si ces modifications, parfois importantes, affectaient la composition biochimique des tubercules.

Dans ce but nous avons évalué la teneur en matière sèche des tubercules; leur richesse en glucides : glucides solubles (réducteurs initiaux, saccharose après hydrolyse par l'invertase et réducteurs totaux après hydrolyse à ébullition en présence d'acide nitrique à 1,2 %), glucides insolubles (après hydrolyse acide à 120°); les dosages étaient effectués suivant la technique de Baudouin et Lewin [3] modifiée par Fleury et Marque [4]. Enfin leur richesse en matières protéiques était déterminée après minéralisation avec un catalyseur au sélénium et dosage avec l'appareil de Parnas et Wagner. Ainsi, tous les composés intéressant la productivité de la Betterave se trouvaient dosés.

Traitement.	Matière sèche (%).	% dans la matière fraîche.			% dans la matière sèche.		
		Saccharose.	Glucides solubles totaux.	Azote.	Saccharose.	Glucides solubles totaux.	Azote.
		Betterave sucrière (semis du 30 mai).					
R. 44......	23,65	19,95	20,79	0,20	84,35	87,91	0,85
R. 33......	23,50	18,38	19,22	0,23	78,21	81,80	0,99
R. 19......	21,32	17,10	18,13	0,21	80,20	85,06	0,98
T.........	18,09	14,44	15,11	0,27	79,83	83,56	1,53
		Betterave demi-sucrière (semis du 30 mai).					
R. 60......	9,29	5,69	6,08	0,13	61,32	65,50	1,49
R. 44......	6,25	5,13	5,56	0,09	82,12	88,97	1,46
T........	6,18	3,59	4,03	0,12	58,10	64,17	2,10
		Betterave demi-sucrière (semis du 27 mai).					
Lixiviation :							
48 h.....	7,78	3,23	3,56	0,18	40,87	45,36	2,33
T.........	5,70	1,87	2,18	0,15	33,15	38,47	2,72

Les résultats figurant dans le tableau montrent tout d'abord une augmentation très nette du poids de la matière sèche. Dans le cas de la Betterave sucrière elle atteint 30 % dans les tubercules issus de semences réfrigérées pendant 44 jours par rapport aux plantes témoins. Chez la Betterave demi-sucrière l'accroissement est moins spectaculaire et parfois moins constant.

Le taux des glucides subit aussi des variations. Pour les glucides solubles réducteurs initiaux, elles demeurent en général assez faibles et de toute manière peu significatives. Le taux de saccharose, au contraire, subit d'assez importantes modifications. Dans le cas de la Betterave sucrière des traitements de 33 et 44 jours entraînent respectivement des augmentations de 18 et de 33 % du saccharose dans la matière fraîche. Chez la Betterave demi-sucrière les augmentations sont de 42 et 44 % pour des traitements de 44 et 60 jours. Les pourcentages de saccharose par rapport à la matière sèche présentent des fluctuations qu'il semble difficile d'interpréter. Les teneurs en glucides solubles totaux suivent les variations observées pour le saccharose. Quant aux glucides insolubles, amidon et autres polyosides, leur taux faible est à peu près constant.

Les pourcentages d'azote total par rapport à la matière sèche des tubercules indiquent une nette diminution ches les plantes traitées (de 35 à 44 % chez la Betterave sucrière et de 28 à 30 % chez la Betterave demi-sucrière). Les diminutions par rapport au poids frais sont moins constantes surtout dans le cas de la Betterave demi-sucrière.

Ces modifications paraissent imputables à l'action des basses températures car, d'une manière générale, on peut observer une accentuation des effets avec la prolongation du séjour au froid. De plus, si l'on soumet ces mêmes semences à un traitement par une température relativement élevée, de 23° C, suivant la technique décrite par l'un de nous [5], on observe le phénomène inverse; pour la Betterave sucrière une exposition des semences en germination pendant 14 jours provoque un abaissement de 5 % du poids de la matière sèche, de 19 % du taux de saccharose et un très léger accroissement du pourcentage de l'azote par rapport à la matière sèche de l'ordre de 3 %.

Un autre phénomène significatif observé avec des plantes issues de semences lavées pendant 48 h à l'eau courante [2] peut être rapproché de ces constatations. Les résultats culturaux se montrent en tous points comparables à ceux obtenus après un traitement de réfrigération. Comparées au lot témoin les plantes provenant de glomérules ainsi traités montrent un accroissement de 38 % de matière sèche. Les dosages biochimiques corroborent ces observations. Dans la substance fraîche la teneur en saccharose est de 72 % supérieure à celle du témoin; exprimée par rapport au poids sec elle est encore augmentée de 23 %. Le taux d'azote est inférieur de 14 %.

Les résultats sommaires rapportés ici montrent qu'un traitement de réfrigération à 2° C des semences de Betterave en germination, ou un lavage à l'eau courante avant semis, provoquent, en même temps que l'accroissement pondéral de l'appareil végétatif, une augmentation du pourcentage de matière sèche des tubercules. Il se produit, en outre, une élévation du taux de glucides solubles portant plus spécialement sur le saccharose. Inversement, la teneur en protides se trouve diminuée. Les effets des basses températures semblent être confirmés par l'existence de phénomènes opposés remarqués après un traitement à 23° C. Il est enfin singulier de constater les conséquences identiques d'une exposition au froid des semences en germination et d'une lixiviation de ces mêmes semences non germées.

(*) Séance du 13 juin 1960.
(1) J. Séchet, *C. R. Acad. Agr. Fr.*, 45, 1959, p. 879-881.
(2) S. Gassian et J. Séchet, *Trav. Lab. Bot. Fac. Méd. Pharm. Bordeaux*, 1957, p. 42-46.
(3) A. Baudouin et J. Lewin, *Bull. Soc. chim. biol.*, 9, 1927, p. 280-309.
(4) P. Fleury et J. Marque, *Bull. Soc. chim. biol.*, 12, 1930, p. 58-66.
(5) J. Séchet, *P. V. Soc. Linn. Bordeaux*, 95, 1954, p. 109-112.

ZOOLOGIE. — *Observations sur la dysharmonie de taille chez quelques Mermithidæ (Nématodes).* Note (*) de M. **Albert Couturier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La valeur qualitative et quantitative des éléments nutritifs dont disposent les larves parasitaires des *Mermis* dépend à la fois de l'hôte, de ses dimensions et du nombre de Nématodes qu'il héberge. Il en résulte une telle variabilité dans la taille des adultes que la mensuration de quelques individus donnera souvent une idée inexacte des caractères de l'espèce, c'est ce qui a amené les auteurs à les traduire en pourcentage de la longueur du corps.

L'étude de populations nous a permis de mettre en évidence une corrélation entre le diamètre et la longueur, relation qui n'apparaît pas dans le rapport de de Man (longueur/diamètre) utilisé habituellement.

En coordonnées logarithmiques (*fig.*) les points s'alignent selon une droite. Cela signifie que les dimensions du diamètre et celles de la longueur sont unies entre elles par une relation d'*allométrie* qui peut s'exprimer par une loi simple dite de *dysharmonie* de taille.

La droite a pour équation

$$\log d = \log k + a \log L,$$

d'où l'on tire

$$d = k \times L^a.$$

Il s'agit d'une courbe puissance, d'allure parabolique. Le coefficient a est indépendant de l'unité choisie, il a une signification générale, il représente la pente de la droite logarithmique. Il est souvent inférieur à 1 chez les Mermithidæ où le diamètre croît moins vite que la longueur mais sa valeur sera d'autant plus grande que l'augmentation de ce diamètre sera plus rapide.

La valeur de k varie avec l'unité choisie.

Teissier [1] a appliqué cette fonction puissance à la croissance relative des diverses parties du corps d'Insectes (*Dixippus morosus, Tenebrio molitor*) ou de Crustacés Brachyures et il a pu retrouver des faits semblables chez les Céphalopodes, les Astérides et les Ophiurides. Il a étendu cette loi aux variations des divers constituants du corps au cours de la croissance.

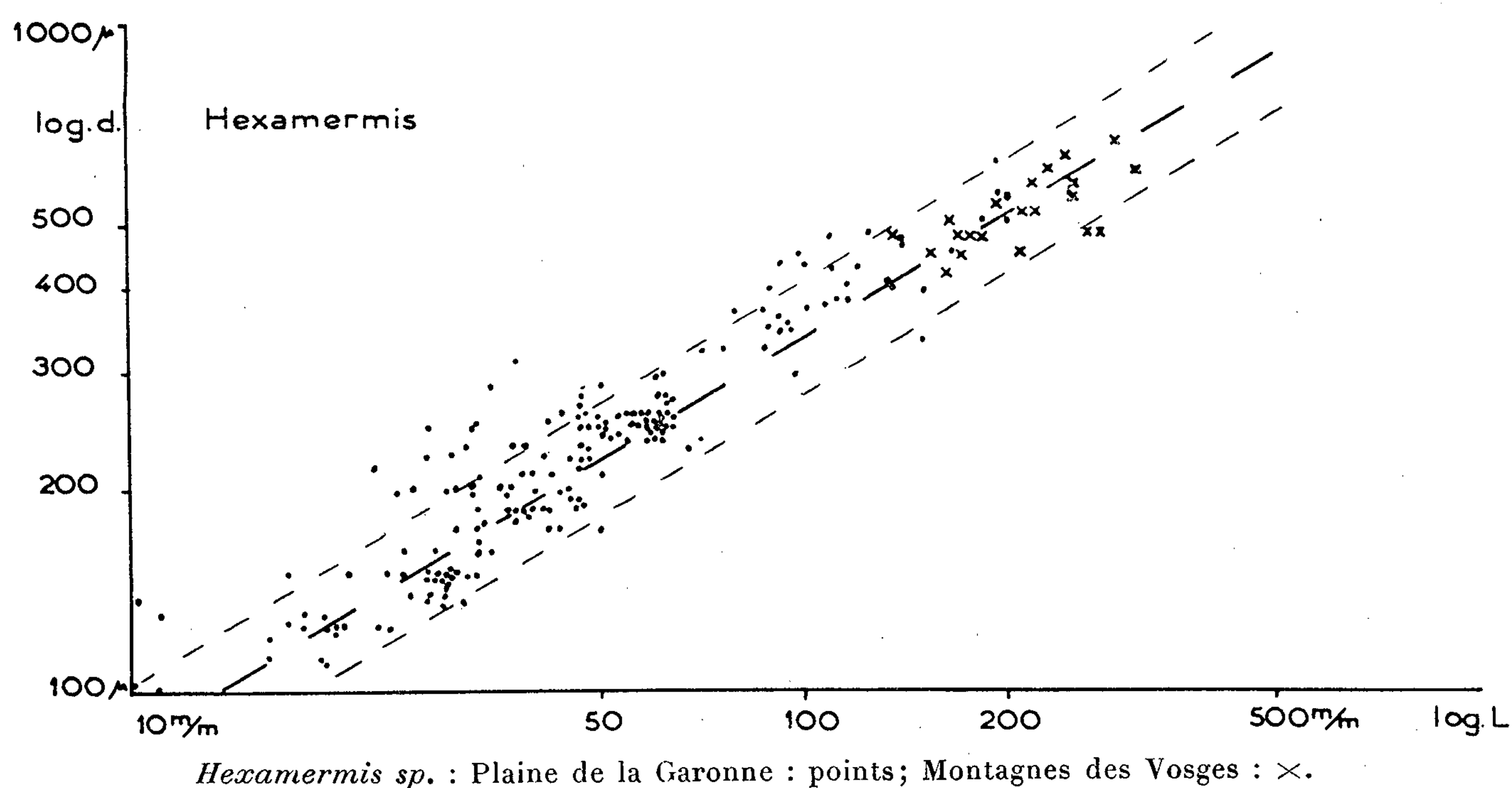
Nous ne reviendrons pas sur la signification de la loi de dysharmonie, elle a été exposée d'une façon claire par Tessier [1]. Elle apparaît comme étant la « première et la plus simple approximation de la relation qui unit la croissance de deux organes dont l'un augmente ses dimensions ou son poids un peu plus vite ou un peu moins vite que ne le fait l'autre ».

Chez les *Mermithidæ*, l'étude, graphique nous a permis de préciser la valeur des constantes à l'aide desquelles le calcul donne des nombres dont l'ajustement aux valeurs observées est satisfaisant.

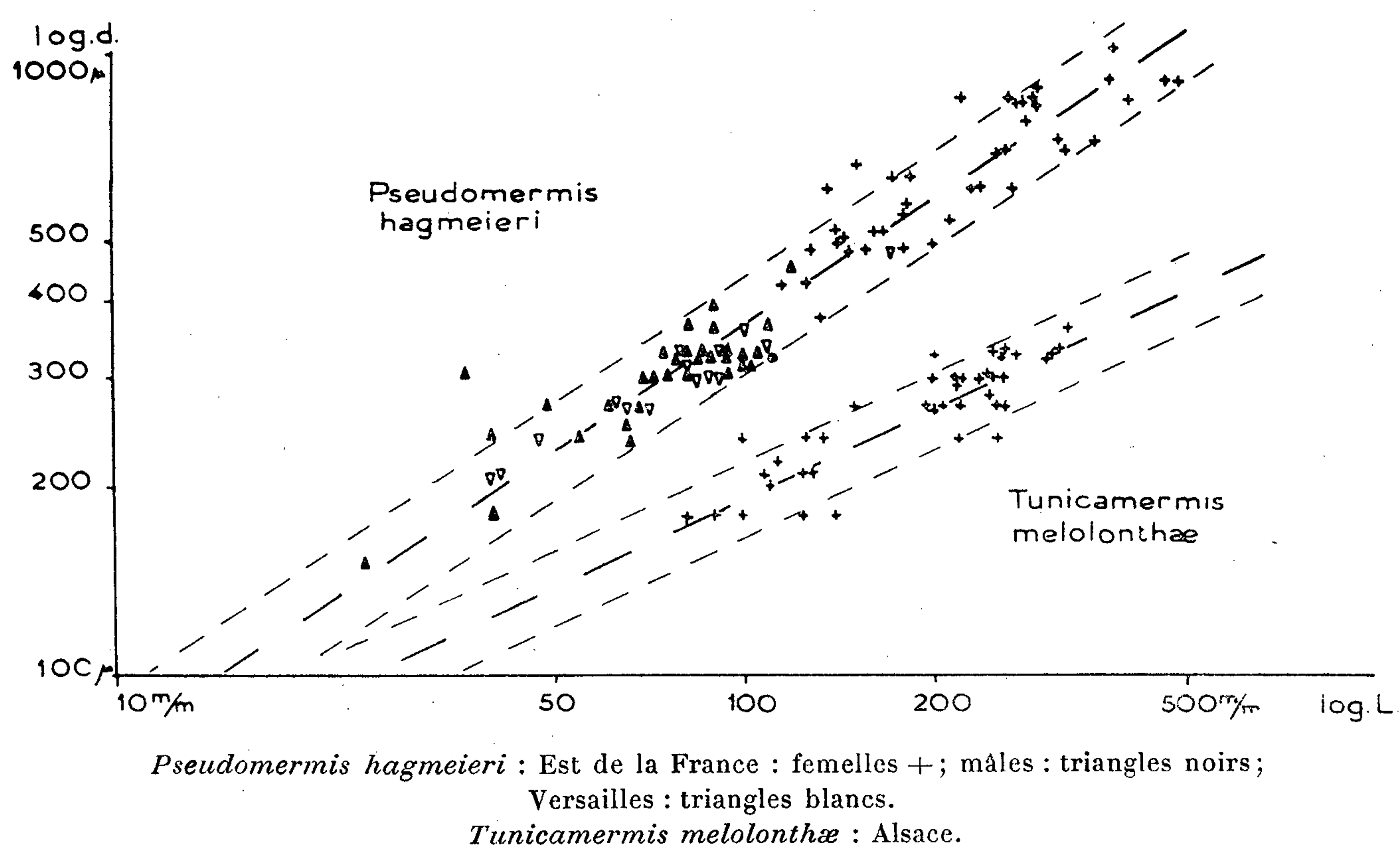
Les mâles et les femelles de *Pseudomermis hagmeieri* Schuurmans-Steckhoven et Mawson sont justiciables de la même droite; les premiers, plus petits, restent groupés à l'extrémité inférieure, les femelles en sont assez nettement séparées.

$a = 0,67$ ($k = 0,17 \pm 0,03$, en prenant comme unité le micron).

Dysharmonie de taille chez quelques Mermithidæ.



Hexamermis sp. : Plaine de la Garonne : points; Montagnes des Vosges : ×.



Pseudomermis hagmeieri : Est de la France : femelles +; mâles : triangles noirs; Versailles : triangles blancs.
Tunicamermis melolonthæ : Alsace.

Chez *Tunicamermis melolonthæ* Sch.-St., Maws. et Couturier, le mâle est inconnu et toutes les femelles sont parthénogénétiques. Il existe cependant une solution de continuité entre les petites et les grandes formes. Cela traduit

peut-être deux états d'équilibre de l'organisme dont l'un correspondrait au sexe mâle actuellement disparu.

$$a = 0,48 \quad (k = 0,76 \pm 0,10, \text{ unité le micron}).$$

La mensuration d'*Hexamermis* sp. provenant de deux régions différentes conduit à tracer une droite commune pour laquelle

$$a = 0,61 \quad (k = 0,30 \pm 0,05)$$

Cependant, les uns parasitent des Insectes défoliateurs de l'Osier dans le Sud-Ouest de la France ([2]), les autres s'en prennent aux chenilles de la Noctuelle des Graminées (*Cerapteryx graminis*) qui sont apparues en grand nombre ces dernières années dans certaines pâtures situées à plus de 1000 m. d'altitude dans les Vosges.

Chaque genre (et parfois chaque espèce) de mermithides exprime sans doute un mode particulier de dysharmonie de taille permettant de caractériser une population d'aspect hétérogène.

Ces données jointes à la description des larvules infectieuses ([3]) doivent aider l'étude systématique de cette famille.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

([1]) Teissier, *Trav. Stat. biol. Roscoff*, 9, 1931, p. 27-238.

([2]) A. Couturier, *Ann. Épiphyties*, 1950, p. 13-37.

([3]) A. Couturier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2123.

(*Institut National de la Recherche agronomique, Station de Zoologie agricole, Colmar.*)

ZOOLOGIE. — *Sur un nouveau type d'Entoniscien,* Diogenion vermifactus *n. g. n. sp., parasite du Pagure* Diogenes senex *Heller de la mer Rouge.* Note (*) de M. **Radu Codreanu**, Mme **Margareta Codreanu** et M. **Richard B. Pike**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Isopodes parasites extrêmement dégradés de l'hémocœle des Crustacés Décapodes, les Entonisciens actuellement connus offrent une trentaine d'espèces inféodées surtout aux Porcellanes et aux Crabes, une seule d'entre elles, *Paguritherium alatum* Reinhard, 1945, infestant un Pagure de la côte américaine de l'Atlantique Nord. Contrairement au principe généralement valable de l'évolution corrélative des parasites et de leurs hôtes, le nouvel Entoniscien que nous décrivons ici chez le Pagure *Diogenes senex* Heller, 1865 (*cf.* Nobili, 1906) de la mer Rouge, ne ressemble au précédent que par une convergence, due aux conditions analogues d'espace et de nourriture.

Dans un lot de Pagures, recueillis par M. A. Horridge près de la Station de Ghardaqa de l'Université du Caire, à 400 milles environ au Sud de Suez, deux *D. senex* ♀ ♀ au céphalothorax de 6,5 et 6 mm, renfermaient chacun un couple de *Diogenion vermifactus* n. g. n. sp. Entourée d'un fourreau transparent, la femelle ovigère (*fig.* 1) de 14 mm de long, loge son corps cylindrique vermiculaire, courbé en une anse à concavité dorsale, dans l'abdomen du Pagure, dont elle suit en sens inverse le côté gauche, traverse obliquement le thorax et fait aboutir son telson sous le branchiostégite droit de l'hôte. Les deux lobes hémisphériques du céphalogaster portent une plaque membraneuse ventrale, où se dessinent une paire d'antennules coniques articulées, dirigées latéralement et deux larges antennes triangulaires lobulées, surplombant l'infundibulum buccal. Il y a là une conformation primitive, nettement distincte de celle des autres Entonisciens, et c'est également le cas pour les péréiopodes 1-7, conservés en miniature à l'insertion des oostégites. Ils y sont surmontés d'une épaulette coxale et d'une pelote musculaire dans les paires 1-4, alors que de véritables tergites persistent au-dessus des paires 5-7, refoulées à l'extrémité postérieure du thorax, par l'accroissement hypertrophique de la cavité incubatrice.

Celle-ci occupe la majeure partie du corps, étant constituée par les oostégites 2-4, excessivement développés, aux bords entiers, se recouvrant partiellement d'arrière en avant et renfermant les lames postérieures très allongées de la première paire. Les viscères thoraciques se ramènent à un tronc ovarien, irrigué de sinus sanguins et qui parcourt du côté dorsal la cavité incubatrice, sans aucune trace de métamérie ou de processus particuliers. En conséquence de la suractivité génitale de cette femelle hyperféconde, la paroi tergale de son thorax s'épanouit latéralement en

une paire de replis membraneux, qui se continuent insensiblement par les oostégites 2-4, augmentant dorsalement la cavité incubatrice. D'autre part, il est à noter l'existence des oostégites 6-7, généralement absents chez les Malacostracés.

L'abdomen extrêmement simplifié se rétrécit en une tigelle tubulaire, dressée verticalement par rapport à la face dorsale thoracique et dépourvue de branchies pleurales et de pléopodes proprement dits. Son premier

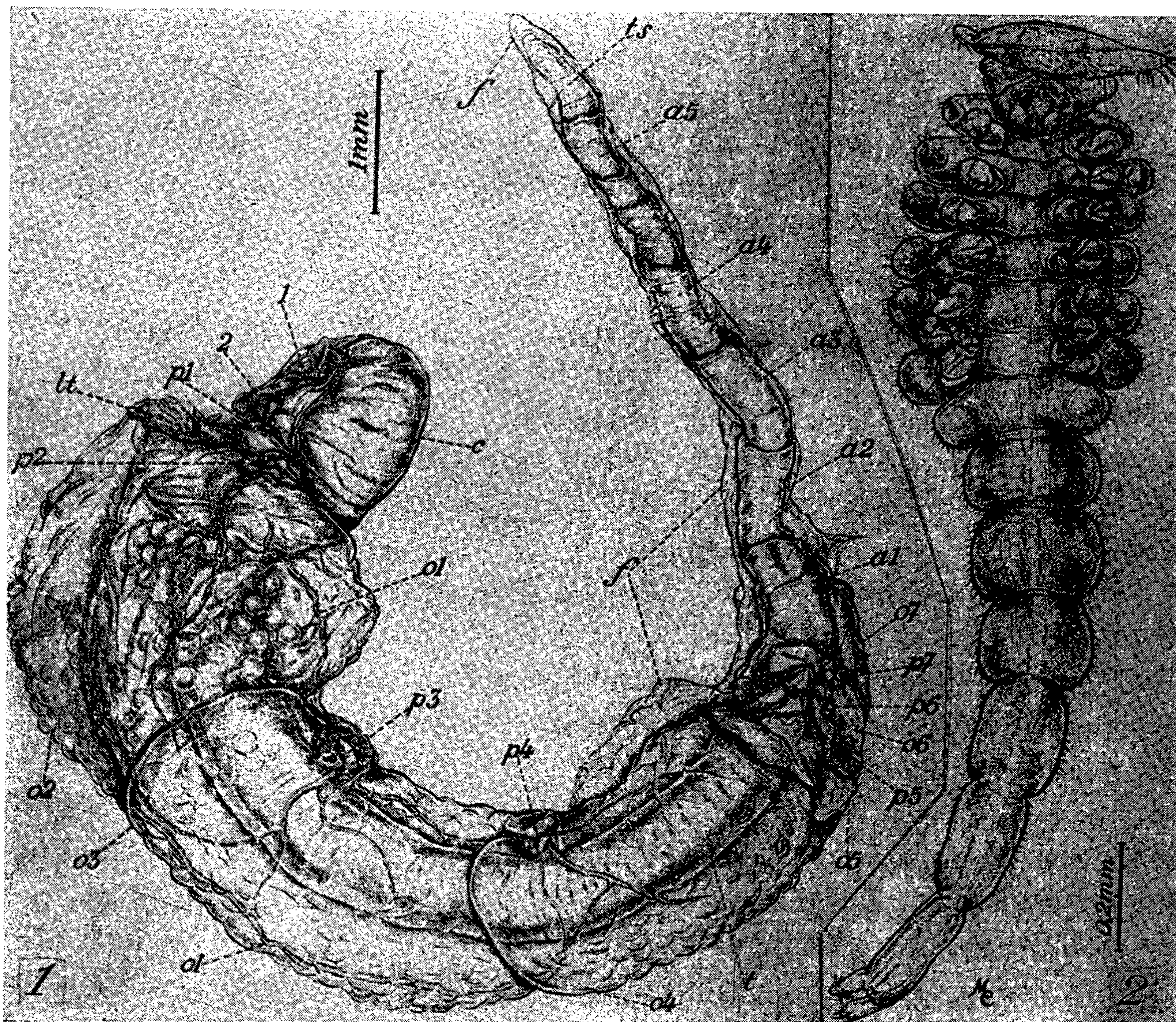


Fig. 1. — *Diogenion vermifactus* n. g. n. sp., ♀ ovigère, côté gauche (G × 16).
1, antennules; 2, antennes; *al-a* 5, somites abdominaux 1-5; *c*, céphalogaster; *f*, fourreau partiellement conservé; 1 *t*, lame transverse oostégite 1; *o* 1-*o* 7, oostégites 1-7; *pl-p* 7, péréiopodes 1-7; *t*, tronc ovarien thoracique; *ts*, telson.

Fig. 2. — ♂, vue ventrale (G × 60).

segment, abritant le cœur, est recouvert d'un repli interrompu ventralement, tandis que les somites suivants sont doublés chacun d'une manchette, beaucoup plus courte dans les segments 4-5 et dont le bord caudal s'étire en une pointe variable, dorsale ou ventrale.

Les deux mâles, de 1,74 et 1,96 mm, frappent par leur thorax très élargi relativement à l'abdomen, qui le dépasse en longueur, se terminant par un puissant telson bifurqué (*fig.* 2). La tête oculée, au bord frontal passant

latéralement en une paire d'antennules coniques fortement allongées, est distinctement articulée au thorax. D'autres caractères primitifs sont la présence des antennes, maxilles et maxillipèdes, formant des mamelons pairs autour du cône buccal, ainsi que la différenciation parfaite des péréiopodes articulés, dont les propodes renflés rappellent ceux des Bopyriens parasites externes.

Il est à retenir le synchronisme des stades où se trouvent les œufs ou les larves dans la cavité incubatrice. Les épicaridiens de 0,33 × 0,17 mm, apparaissent également primitifs de par leur corps élancé, la notable longueur des soies de leurs appendices, de même que par la structure uniforme de tous leurs péréiopodes et pléopodes.

Pour mieux saisir les affinités systématiques de notre nouveau genre, nous divisons les *Entoniscidæ* Giard et Bonnier 1887 dans les deux sous-familles suivantes :

1° *Entoniscinæ* nov. (type *Entoniscus* F. Müller, 1862), dont les femelles au dos voûté, portent des oostégites profondément déchiquetés, dirigés du côté dorsal aussi bien que ventral et comprenant plusieurs pontes entremêlées; leur abdomen manque de branchies pleurales. Mâles aux péréiopodes réduits à des moignons inarticulés et au telson généralement indivis. Parasites des Porcellanes et divers autres Décapodes.

2° *Entioninæ* nov. (type *Entione* Kossmann, 1881) chez qui les femelles, dorsalement concaves, ont des oostégites aux bords entiers, partiellement imbriqués, formant un marsupium principalement ventral, dont la ponte est au même stade; leur abdomen a souvent des branchies pleurales richement festonnées. Mâles munis de péréiopodes articulés, avec des crochets dactyliens et d'un telson bifide. Infestent presque exclusivement les Brachyoures.

Les deux Entonisciens présentement connus chez les Pagures, appartiennent non seulement à deux genres indépendants, *Paguritherium* Reinhard, 1945 et *Diogenion* nov. gen., mais ils se rangent, malgré leurs caractères propres, le premier dans les *Entoniscinæ*, le second dans les *Entioninæ*. Ceci nous semble bien confirmer la *dualité évolutive* de l'ensemble des *Entoniscidæ* et la légitimité des deux sous-familles, que nous venons d'y définir. Vu les caractères primitifs, même *synthétiques* de *Diogenion vermifactus* n. g. n. sp., il s'agit de savoir si l'évolution des Entonisciens s'est effectivement poursuivie des Anomoures aux Brachyoures, parallèlement à la régression de l'abdomen et à l'hypertrophie consécutive du céphalothorax de leurs hôtes, ou bien si la conformation de notre genre n'est-elle plutôt *néoténique*, du fait des conditions restrictives que lui offrent les Pagures.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(*Laboratoire de Zoologie, Université de Bucarest, Roumanie et Millport Marine Station, Angleterre.*)

ZOOLOGIE. — *Appareil génital et reproduction des Cœlacanthes.* Note (*) de MM. **Jacques Millot** et **Jean Anthony**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Dans les conditions actuelles de pêche de *Latimeria chalumnæ* Smith (lignes de fond d'environ 400 m de profondeur), il n'est capturé presque exclusivement que des mâles, au nombre de 2 ou 3 par an. Plutôt que de mettre en cause un sex-ratio hypothétique, nous en avions conclu à un mode de vie un peu différent dans les deux sexes et induit que probablement les femelles hantaient des profondeurs plus grandes. Cette supposition semble vérifiée par le succès d'essais récents d'allongement des lignes qui ont abouti le 1er janvier dernier, pour la première fois, à la prise, au large de la côte ouest de la Grande Comore, à environ 3 km de celle-ci, et à 600 m de profondeur, au contact même du fond, d'une grande femelle adulte en pleine activité reproductrice, superbe animal de près de 1,80 m de longueur, pesant 90 kg. Les pêcheurs durent lutter toute la nuit pour le maîtriser et le conduire au port. Malheureusement, les fêtes du Nouvel An s'ajoutant à de fâcheux incidents techniques, rendirent vaines les tentatives de le faire quérir aussitôt par avion. Aussi, malgré les soins qui lui furent localement prodigués, du fait de sa masse et de la chaleur ambiante, le Poisson était-il, à son arrivée à Tananarive, en médiocre état et inapte à une étude histologique valable. Nous lui devons du moins de précieuses observations anatomiques qui viennent compléter et préciser nos connaissances.

Chez le mâle, l'appareil génital fort simple se compose de deux testicules de taille inégale situés dans la partie moyenne, dorso-latérale, de la masse viscérale. Le droit, toujours le plus gros, de forme irrégulièrement boudinée, mesure environ 20 cm de longueur sur 3 de diamètre : il produit, de novembre à fin janvier, des quantités considérables de spermatozoïdes. Quoique beaucoup plus petit, et plus ou moins aplati, le gauche n'est pas entièrement inactif. Contrairement à ce qu'on observe chez la plupart des Poissons, ces testicules sont situés fort loin des reins, qui, ayant une situation ventrale tout à fait inhabituelle en arrière du cloaque, sont sans possibilité de communication directe avec eux. Deux canaux déférents, aboutissant à une papille urogénitale située sur la paroi dorsale du cloaque, recueillent les gamètes mûrs. Ceux-ci, par la voie des urèthres, vont s'accumuler dans les deux vessies qui jouent le rôle de vésicules séminales : certains même, remontant par les uretères dans les reins, forment dans les canalicules urinaires des amas parfois importants.

Chez la femelle, l'inégalité des gonades se marque beaucoup plus fortement encore : l'ovaire gauche est totalement atrophié et stérile, le droit seul fonctionnel. Corrélativement, l'oviducte droit a une puissante paroi plissée

et une lumière capable de se dilater considérablement, alors que le gauche est oblitéré. Pas plus que chez le mâle, on n'observe de glandes ou organes annexes de quelque importance. La reproduction est ovipare : nous croyons tout au moins pouvoir le déduire de la présence, dans la partie terminale de l'oviducte de la dernière femelle capturée, d'œufs volumineux ne présentant aucune trace de segmentation. Ce fait s'accorde avec l'absence d'organes copulateurs, mais vient à l'encontre de l'interprétation de Watson (1927) qui, de l'étude d'une empreinte fossile d'*Undina*, avait tiré argument en faveur de la viviparité des Cœlacanthidés. Les ovocytes mûrs, produits en nombre limité — quelques dizaines vraisemblablement — en décembre-janvier, sont subsphériques, dépourvus d'enveloppes protectrices particulières, et de très grande taille : ils mesurent plus de 70 mm de diamètre. De telles dimensions n'ont d'équivalent que chez certains Sélaciens et Holocéphales, mais, chez ceux-ci, d'énormes oothèques cornées se surajoutent le plus souvent à l'œuf proprement dit. Chez tous les autres Poissons, même les plus gros, et qui l'emportent de beaucoup en corpulence sur notre Crossoptérygien (Esturgeon, etc.), le diamètre ne dépasse qu'exceptionnellement 6 mm. Une photographie d'ovocyte mûr de *Latimeria* sera prochainement publiée dans le périodique *Sciences*.

Chez le mâle, les conduits génito-urinaires débouchent dans l'intestin terminal, et il existe un cloaque typique, à orifice unique, comme chez les Sélaciens et les Dipneustes. Chez la femelle, au contraire, l'appareil reproducteur et l'appareil digestif restent indépendants jusqu'à leur terminaison; la papille urogénitale s'ouvre directement à l'extérieur, en arrière de l'orifice anal, comme chez la plupart des Poissons. Des schémas comparatifs, illustrant ces dispositions, figureront dans une Note en cours d'impression dans le *Bulletin du Muséum*.

Cette importante différence mise à part, les caractères distinctifs des deux sexes sont peu marqués. Ils se limitent au moindre volume corporel du mâle, dont le poids n'est guère que la moitié de celui de la femelle, et à la présence, chez lui, au pourtour immédiat de l'orifice cloacal, de petites caroncules érectiles disposées typiquement en deux paires latérales et un tubercule médian.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(*Laboratoire d'Anatomie comparée du Muséum d'Histoire naturelle.*)

CYTOLOGIE. — *Données cytologiques et histochimiques sur les photophores d'Euphausiacés.* I. *Les cellules lumineuses et les structures en bâtonnets.* Note (*) de M. **Jean-Marie Bassot**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les photopores contiennent deux catégories de cellules glandulaires, richement innervées et irriguées. Les cellules A présentent d'importantes variations histophysiologiques. Les cellules B sont en relation étroite avec les bâtonnets.

L'anatomie microscopique des photophores d'*Euphausiacés* est connue dans ses grands traits (*pl.* I, *fig.* 1) depuis les travaux de Vallentin et Cunningham ([1]), Chun ([2]), Trojan ([3]), Dahlgren ([4]) et Pierantoni ([5]). L'examen de plusieurs espèces d'Euphausiacés (diverses *Euphausia*, *Nematoscelis megalops* et surtout *Meganyctiphanes norvegica*) nous permet cependant d'apporter des données nouvelles. Nous exposons dans cette Note celles qui sont relatives aux cellules dites « lumineuses » et aux structures en baguettes.

Les cellules lumineuses sont disposées radiairement entre le reflecteur et les bâtonnets, dans les photophores du corps comme dans ceux du pédoncule oculaire; elles forment en outre, dans les premiers, une calotte

EXPLICATION DES FIGURES.

Planche I. — Photophores de *Meganyctiphanes norvegica.*

Fig. 1. — Coupe transversale d'un photophore abdominal. Bouin, trichrome en un temps (G × 280). A, anneau lamellaire; Ba, zone des bâtonnets; C, cristallin; nc, noyau du cristallin; CD, calotte distale de cellules lumineuses A et B; LA, LB, cellules lumineuses A et B de la cupule proximale; N, chaîne nerveuse; R, réflecteur; S, sinus sanguin; V, vaisseaux et nerfs du photophore.

Fig. 2. — Coupe transversale d'un faisceau de baguettes. Nassanov suivi d'une imprégnation osmique (G × 2 000). Les gaines enserrant les rachis osmiophiles sont fréquemment marquées d'incisures longitudinales.

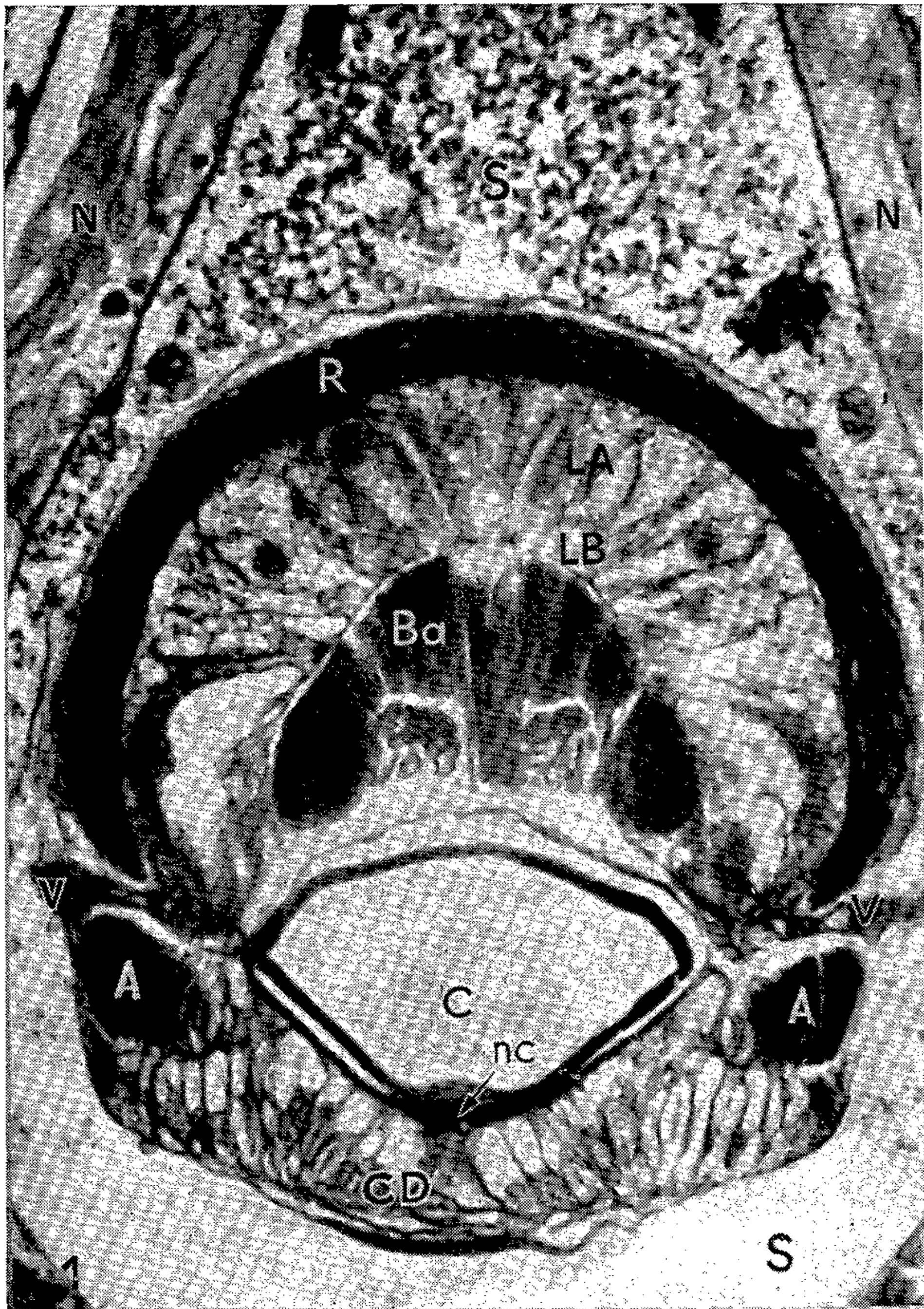
Fig. 3. — Coupe transversale de l'anneau lamellaire. Bouin, tétrazoréaction de Danielli (G × 1000), contraste de phase. AD, cellules lumineuses A de la calotte distale; *n*, noyaux des lames; *a*, masse compacte de lames inanalysables optiquement; *b*, lames bien individualisées; *c*, extrémité peu chromophile des lames.

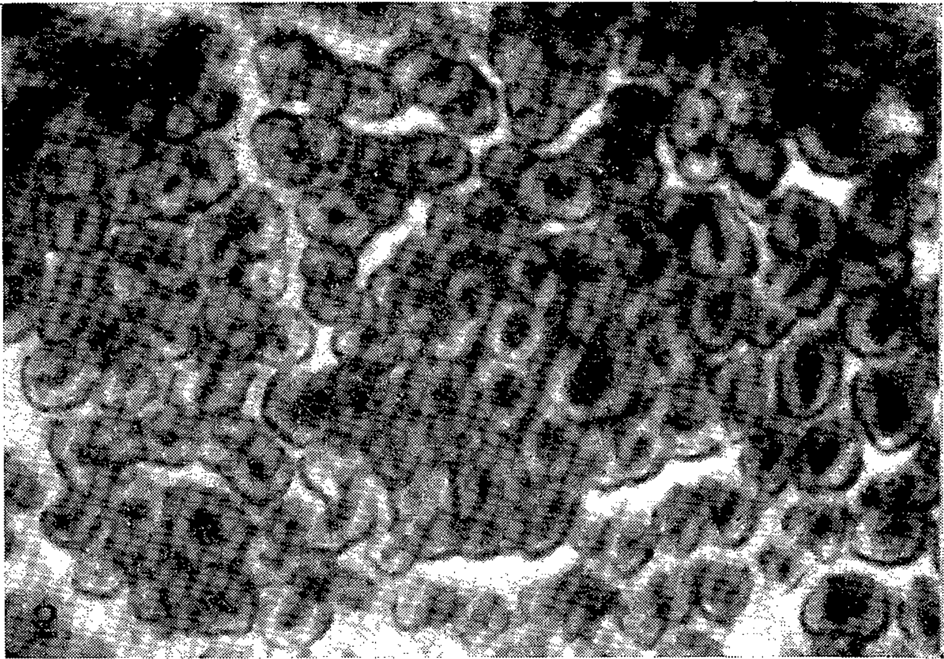
Fig. 4. — Cellules lumineuses d'un photophore du pédoncule oculaire. Bouin, réaction au bismuthate de sodium-Schiff de Lhotka (G × 1250). Ba, bâtonnets; LB, cellules B; La, cellules A; m, membranes cellulaires; r, réseau cytoplasmique; R, réflecteur; V, vaisseaux intercellulaires. Remarquer les grains de glycogène au niveau des cellules B et des bâtonnets.

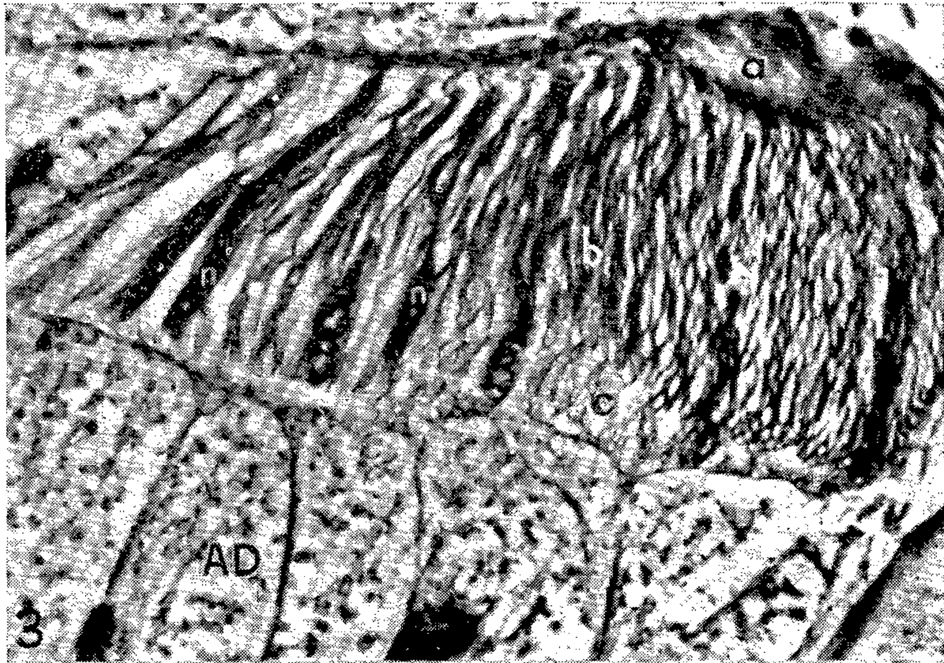
Fig. 5. — Noyau de la cellule du cristallin. Halmi, hémalun-carmin de Best (G × 2 000). La couche cytoplasmique (Cy) du cristallin s'épaissit au niveau du noyau dont le nucléole (nu) est hétérogène.

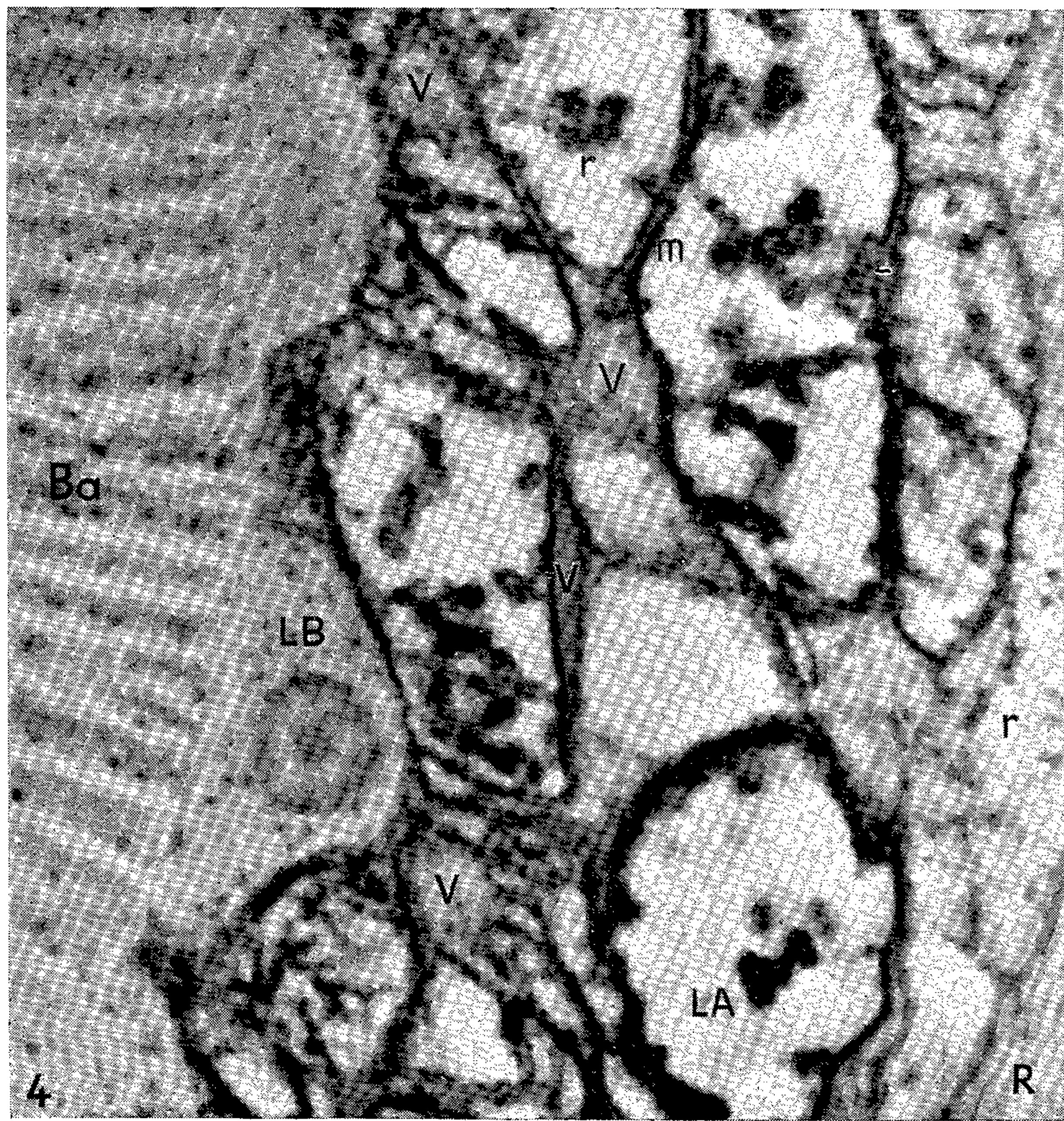
Fig. 6. — Cellules lumineuses d'un photophore du thorax. Bouin, imprégnation argentique des terminaisons nerveuses selon Bodian (G × 800). Un très important réseau nerveux amyélinique enserre les cellules lumineuses. N, NB, noyaux des cellules A ou B.

PLANCHE I.


S
N
N
R
LA
LB
Ba
V
V
A
A
C
nc
CD
S
1


2


a
b
c
AD
3


V
r
m
V
Ba
V
LB
r
V
LA
R
4


nu
Cy
5

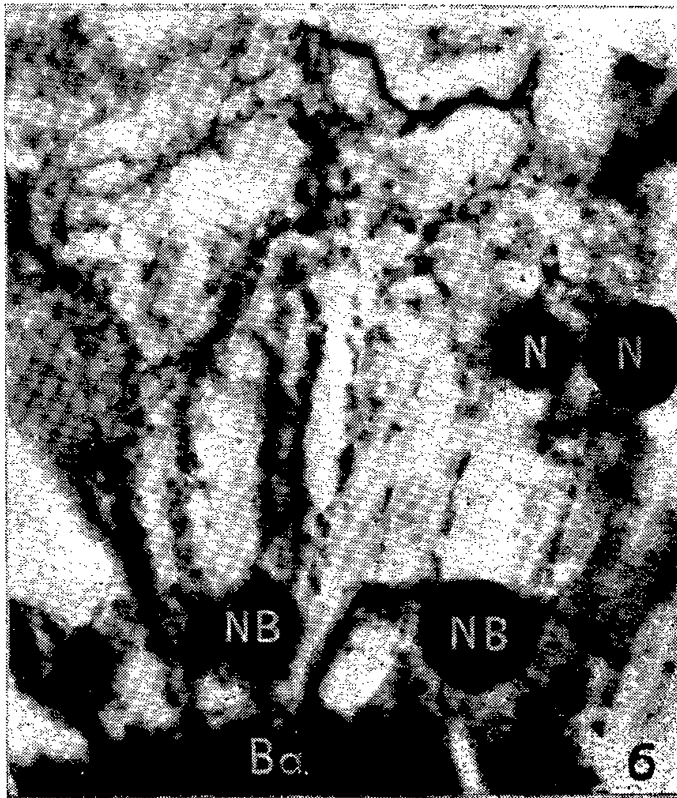
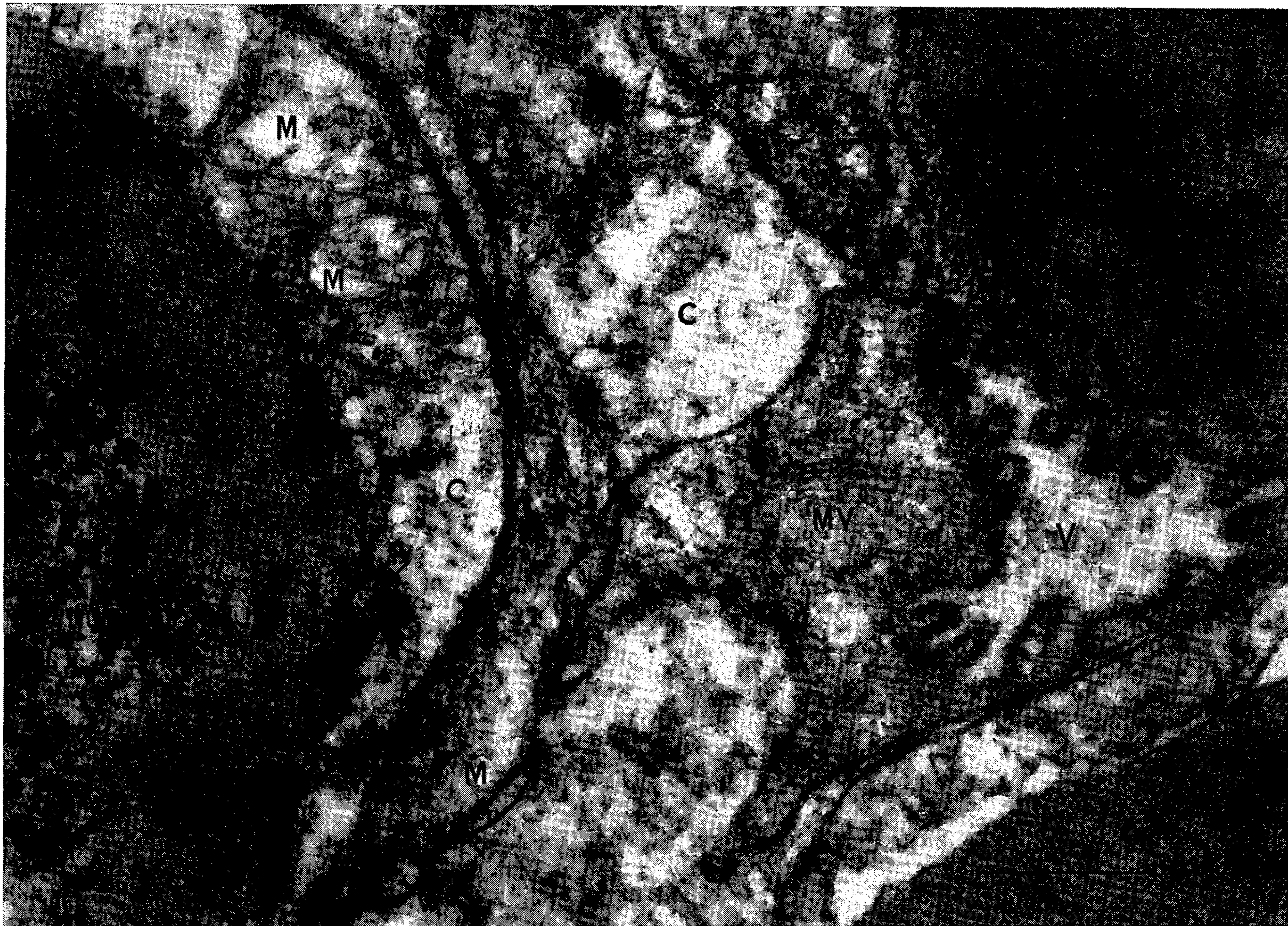

N
N
NB
NB
Ba.
6

PLANCHE II.



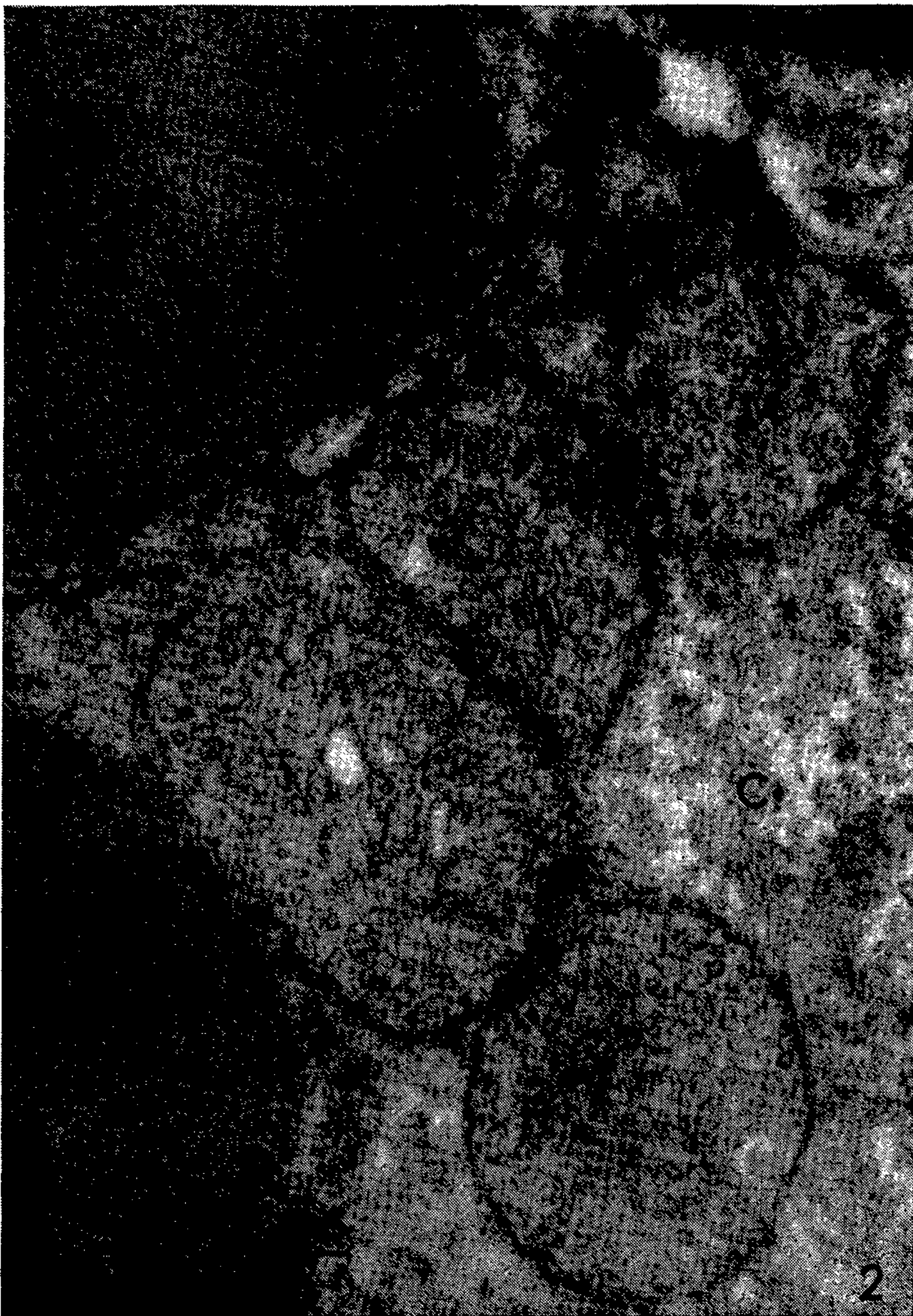




PLANCHE II. — Micrographies électroniques de cellules lumineuses chez *Euphausia pellucida*.

Fig. 1. — Trois cellules lumineuses de la cupule proximale d'un photophore (G × 23 000). Entre les cellules A de la droite de la figure s'intercale un vaisseau (V); MV, mitochondries du vaisseau. La cellule de gauche est probablement une cellule B; le nucléole (nu) de son noyau (N) est en rapport avec des granules qui semblent passer (→) dans le cytoplasme (C); M, mitochondries.

Fig. 2. — Cellules lumineuses A de la calotte ventrale (G × 23 000). M, mitochondries tubuleuses; C, cytoplasme, rarement organisé en lames E au voisinage des noyaux N. Remarquer l'absence du réseau cytoplasmique observable en microscopie optique.

Fig. 3. — Rapport des cellules B avec les bâtonnets (G × 12 500). Ba, bâtonnets; V, vaisseau sanguin ramifié (R) au contact des cellules B.

ventrale appliquée contre le cristallin, dans les seconds une masse plus complexe et plus étendue. Nous avons pu distinguer dans ces emplacements *deux catégories* de cellules lumineuses qui diffèrent par leurs caractères cytologiques et histochimiques.

1. Les cellules lumineuses de type A sont de grande taille et occupent, dans la cupule proximale des photophores, l'espace compris entre les bâtonnets et le reflecteur. Après des fixations acides (liquides de Bouin, de Carnoy, de Flemming) tout leur cytoplasme est parcouru par un *réseau* constitué de doubles membranes présentant des rapports de continuité avec la membrane cellulaire. Le réseau cytoplasmique est variable d'une cellule à l'autre; il peut être caractérisé par le réactif de Schiff après oxydation par l'acide periodique (A. P. S.), le tétraacétate de plomb ou le bismuthate de sodium, et par plusieurs réactions des protides (tétrazo-réaction de Danielli, réaction de Sakaguchi, réaction des protides sulfhydrilés au D. D. D.). Ces réactions donnent des résultats faiblement positifs dans les cas où le réseau est très développé mais formé de lames fines; des résultats plus forts lorsque les lames sont moins nombreuses, leurs doubles membranes étant alors bien nettes, et très intenses dans les cas où les lames sont hypertrophiées et peu nombreuses. Le réseau cytoplasmique n'est plus décelable après mise en œuvre de fixateurs neutres, bichromatés ou osmiés; nous n'avons pas pu le mettre en évidence au microscope électronique. Il y a sans doute lieu de le considérer comme une « image équivalente » ce qui ne diminue pas son intérêt histophysiologique.

2. *Les cellules lumineuses B* localisées, dans la cupule proximale, à la périphérie de la zone des bâtonnets, sont intercalées en quinquonce entre les cellules A. Comme ces dernières, elles sont richement irriguées et recoivent une importante innervation (*pl.* I, *fig.* 6 et *pl.* II, *fig.* 1 et 3). Le noyau des cellules B contient fréquemment un mucopolysaccharide acide, révelable indépendamment de la chromatine. Les images optiques et électroniques incitent à discuter le rôle du nucléole dans l'élaboration de ce produit. Les cytoplasmes contiennent, outre du glycogène, un glucide révelable par l'A. P. S. ou le tétraacétate de plomb-Schiff; la richesse

en protides sulfhydrilés varie selon les cellules. On observe parfois des flaques irrégulières prenant intensément la fuschine paraldéhyde après oxydation permanganique.

3. On peut distinguer dans la zone des bâtonnets trois faisceaux d'orientation différente, mais agencés de telle manière que les baguettes se présentent toujours perpendiculairement au bord. Chez les animaux adultes, il n'existe plus de noyaux parmi les baguettes ([5]). Chaque baguette (*pl.* I, *fig.* 2) est formée d'un rachis probablement lipidique entouré d'une gaine. Cette dernière est riche en aminoacides phénoliques; elle contient un glucide A. P. S. positif, prend la fuchsine paraldéhyde et le bleu luxol.

Les images optiques et électroniques montrent des rapports topographiques étroits entre les cellules B et les baguettes. Il est possible que ces dernières augmentent la surface de la zone où pourrait avoir lieu la réaction biolumineuse des produits de sécrétion provenant des cellules A et B.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) R. Vallentin et J. T. Cunningham, *Quart. J. micr. Sc.*, nouv. série, 28, 1888, p. 318-341.
(2) C. Chun, *Zoologica*, Stuttgart, 7, 1896, p. 196-212.
(3) E. Trojan, *Arch. mikr. Anat.*, 70, 1907, p. 177-188.
(4) U. Dahlgren, *J. Franklin Inst.*, 181, 1916.
(5) U. Pierantoni, *Pubbl. Sta. zool. Napoli*, 3, 1921, p. 165-186.

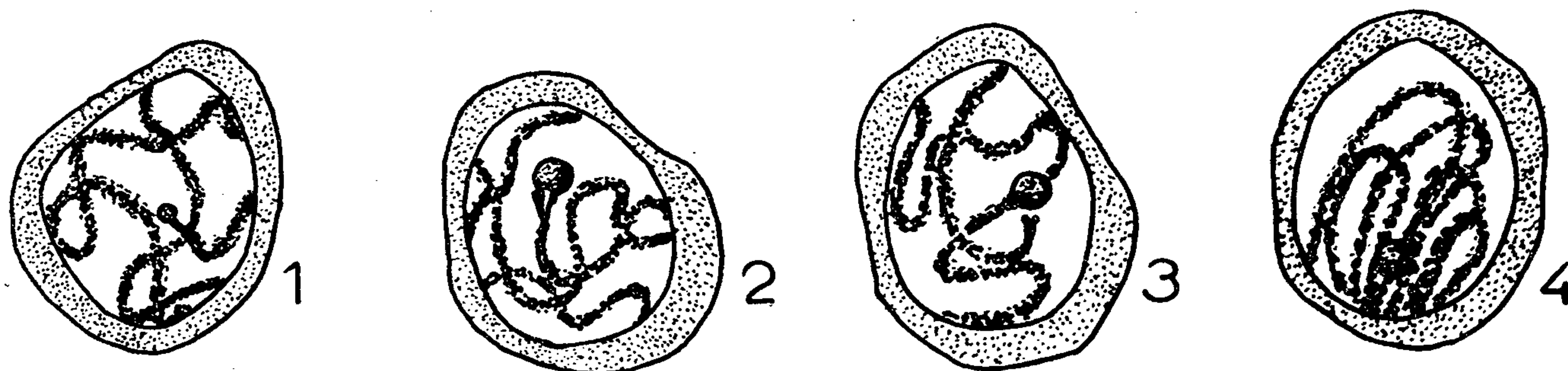
(*Institut Océanographique, Paris et Laboratoire de Synthèse atomique, 67, rue M.-Günsbourg, Ivry, Seine.*)

CYTOLOGIE. — *Sur la présence d'un chromosome nucléoligène dans le spermatocyte I de* Calyptræa sinensis *Lin.* (*Mollusque Prosobranche*). Note (*) de M. **Wilfried Streiff**, transmise par M. Albert Vandel.

L'existence d'un chromosome nucléoligène a été signalée chez les Vers, les Mollusques et les Insectes, par les travaux de Chatton et Tuzet (1942-1943) (1), (2) relatifs à sept espèces de Lombriciens, de Tuzet et Mariaggi (1950) (3) concernant *Physa acuta* Drap. et de Schrader (1955) (4) et Bayreuther (1956) (5) ayant trait respectivement à *Aspidoproctus maximus* et à dix espèces de Tipulidæ.

L'étude systématique de la spermatogenèse de *Calyptræa sinensis* Lin. m'a permis de déceler la présence d'un chromosome nucléoligène au stade leptotène de la première division de maturation.

Dans le spermatocyte I, la chromatine, au début de la prophase méiotique, s'organise en longs filaments enchevêtrés. A l'extrémité de l'un d'eux apparaît un renflement piriforme d'environ 0,8 μ de diamètre (*fig.* 1).



Spermatocyte I de *Calyptræa sinensis* Lin.
Quatre figures de prophase de la première division de maturation.

Ce renflement n'est autre que le nucléole, visible dans le noyau quiescent, mais dont la liaison avec le chromosome nucléoligène est particulièrement nette à ce stade. Durant la phase de condensation de la chromatine le nucléole augmente de volume (*fig.* 2), et se détache avant le stade pachytène (*fig.* 3). Il est alors sphérique, homogène et atteint 1,5 μ de diamètre. Sa réaction au vert de méthyle pyronine, suivie du test de Brachet, montre que le nucléole est dès lors constitué par des ribonucléoprotéines et totalement dépourvu d'acide désoxyribonucléique (ADN). Une coiffe apparaît alors à l'extrémité du chromosome nucléoligène.

Incolore après action de la coloration de Feulgen elle est dépourvue d'ADN comme celle de *Physa acuta* et des Lombriciens. Cependant un examen plus attentif, montre qu'en fait, cette coiffe est constituée par deux petits renflements terminaux, situés sur chacune des deux chromatides du chromosome nucléoligène déjà dissocié au stade leptotène (*fig.* 3).

Si le nucléole subsiste généralement jusqu'à la diacinèse la coiffe n'est déjà plus discernable avant le stade pachytène (*fig.* 4). Le spermatocyte I

ne présente qu'un seul pronucléole, comme d'ailleurs un seul nucléole. Je n'ai pu observer jusqu'ici le mode de formation du nucléole dans le spermatocyte II et dans la spermatide; mais il est toujours unique et persiste très longtemps dans la spermatide pendant la phase d'allongement de la tête. Il n'est cependant plus décelable dans le spermatozoïde.

L'existence d'un chromosome nucléoligène n'ayant, à ma connaissance, jamais été signalée chez les Prosobranches, sa présence chez *Calyptræa sinensis* constitue la première mise en évidence de l'origine chromosomique du nucléole dans ce groupe.

La réalité d'une origine chromosomique du nucléole se trouve donc être vérifiée, à ce jour, chez les Vers pour sept espèces de Lombriciens, chez les Mollusques dans les ordres des *Pulmonés* et des *Prosobranches*, et chez les Insectes dans les ordres des Homoptères et des Diptères.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) E. Chatton et O. Tuzet, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 894.
(2) E. Chatton et O. Tuzet, *Bull. Biol.*, 77, 1943, p. 29-61.
(3) O. Tuzet et J. Mariaggi, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1790.
(4) S. H. Schrader, *Chromosoma*, 7, 1955, p. 420-438.
(5) K. Bayreuther, *Chromosoma*, 7, 1956, p. 508-557.

(Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Toulouse.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Organogenèse et différenciation sexuelle des glandes génitales de l'embryon de Poulet, en l'absence totale des cellules germinales.* Note (*) de Mme **Doris Simon**, présentée par M. Robert Courrier.

Une série d'expériences démontre que les glandes génitales de l'embryon de Poulet se développent et se différencient sexuellement sans l'intervention des gonocytes primordiaux. On stérilise les embryons avant la 30e heure de l'incubation par excision du « croissant germinal extraembryonnaire ». Les blastodermes évoluent en culture *in vitro* jusqu'au 5e jour de l'incubation. On prélève à ce moment les ébauches gonadiques qu'on transplante sur les milieux de culture organotypique d'E. Wolff. Elles y évoluent et se différencient, soit en ovaires, soit en testicules.

L'organisation des glandes génitales de l'embryon de Poulet dépend-elle de la présence des cellules germinales ?

A. Position du problème. — C'est en 1932 que le problème fut soulevé pour la première fois par Dantchakoff [1]. A la suite de la destruction des cellules germinales, chez l'embryon de Poulet à un stade très précoce du développement, l'auteur constata que les embryons non seulement restaient stériles, mais encore étaient totalement privés de glandes génitales. Et d'en tirer la conclusion que sans gonocytes primordiaux les gonades ne pouvaient s'organiser. Les gonocytes exerceraient un pouvoir inducteur de nature chimique sur les tissus somatiques des glandes génitales. Des cellules germinales altérées ou mortes (expériences de destruction par les rayons X (1933) [2] suffiraient à induire la formation des gonades. L'auteur attribuait en outre aux cellules germinales le pouvoir d'induire des gonades à un emplacement inhabituel : à la suite de la destruction par cautérisation (1934) [3] du territoire présomptif des gonades, une nouvelle ébauche gonadique serait induite par les cellules germinales déposées dans les lames splanchniques en avant du territoire normal.

Les affirmations de Dantchakoff suscitèrent un certain nombre de travaux tendant à vérifier si l'organisation et la viabilité du *soma* dépendait effectivement, chez les Vertébrés supérieurs, du *germen*. Nous nous bornerons à évoquer uniquement les expériences concernant les Oiseaux.

Willier (1937 et 1950) [4] réalisa des greffes, sur la membrane chorio-allantoïdienne, d'ébauches gonadiques de Poulet non encore colonisées par les cellules germinales. L'évolution des greffons aboutit à la formation de gonades stériles constituées de cordons sexuels mâles. L'auteur a obtenu la différenciation de 10 testicules sur un total de 86 expériences. Jamais il n'a vu se différencier le cortex ovarien en greffe chorio-allantoïdienne.

Dulbecco (1946) [5] irradia le « croissant germinal extraembryonnaire » au moyen de rayons γ du radium chez des embryons de Poulet avant la

migration des cellules germinales. L'auteur a obtenu, malgré le taux de mortalité très élevé parmi les sujets irradiés, trois embryons normaux à gonades totalement stériles, fixés respectivement aux stades 7, 8 et 12 jours d'incubation. Les embryons, âgés de 8 et 12 jours, avaient réalisé leur différenciation sexuelle et appartenaient au sexe femelle.

Cependant, alors que, dans les expériences de Willier, les testicules développés sur la membrane chorio-allantoïdienne n'avaient jamais été en contact de gonocytes primordiaux, dans celles de Dulbecco les ovaires des embryons stérilisés pouvaient avoir reçu des cellules germinales altérées ou mortes à la suite de l'irradiation du croissant germinal aux rayons γ. En regard des affirmations de Dantchakoff (1933) ([2]), les expériences de Dulbecco n'apportent pas la preuve du développement d'ovaire en l'absence totale de cellules germinales.

B. Expériences personnelles. — Nous nous sommes proposés de reprendre le problème de l'autodifférenciation *in vitro* des glandes génitales du Poulet en déterminant le rôle joué par les *gonocytes primordiaux* dans cette organogenèse.

Nous avons montré, dans un travail antérieur (1957) ([6]) qu'il est possible de priver les embryons de Poulet de la totalité de leurs cellules germinales, avant la pénétration de ces cellules dans l'embryon même. On excise sur des blastodermes explantés *in vitro* avant le stade de 10 paires de somites, le « croissant germinal extraembryonnaire ». Les embryons, à la suite de cette intervention, ne contiennent plus aucune cellule germinale mais ne survivent pas au-delà du 4e ou 5e jour d'incubation. A ce stade, l'ébauche gonadique se reconnaît par un léger épaississement de l'épithélium cœlomique de part et d'autre du mésentère : ce sont les bandelettes génitales. Nous avons prélevé ces bandelettes génitales, sur les embryons préalablement stérilisés et les avons transplantées sur des milieux nutritifs préparés suivant la technique de culture organotypique de Wolff et Haffen (1952) ([7]). Nous avons en quelque sorte effectué la jonction entre la culture des organismes entiers et celle des organes embryonnaires.

Nous avons observé, après trois jours de culture, la croissance des gonades explantées. Après 5 à 6 jours déjà, l'étude histologique des explants révèle une différenciation sexuelle, sous la forme, soit de cordons testiculaires, soit d'un cortex ovarien. Nous avons observé sur un total de 32 bandelettes génitales stériles, 13 glandes génitales à différenciation sexuelle bien marquée : 8 testicules et 5 ovaires. Les autres explants, plus fragiles, n'avaient pas atteint le stade d'une différenciation sexuelle caractéristique. Soulignons le fait que les gonades ont effectué leur développement entièrement *in vitro* dès la 30e heure d'incubation.

En conclusion, nous pouvons affirmer que ni l'organogenèse, ni la différenciation sexuelle des glandes génitales de l'embryon de Poulet ne nécessitent la présence des cellules germinales. Nous avons vu se constituer des

testicules et des ovaires à partir de tissus somatiques qui n'avaient jamais eu le moindre contact avec des cellules germinales, même altérées ou mortes.

En conséquence, nous pensons que les gonocytes primordiaux n'exercent pas d'action inductrice sur les ébauches gonadiques de l'embryon de Poulet.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) V. Dantchakoff, *Z. Zellf. mikr. Anat.*, 15, 1932, p. 581-644.

(2) V. Dantchakoff, *C. R. Soc. Biol.*, 113, 1933, p. 874.

(3) V. Dantchakoff, *Actual. scient. et indust.*, Paris, 1934.

(4) B. H. Willier, *Anat. Rec.*, 70, 1937, p. 89-112.

(5) R. Dulbecco, *Rendic. Acc. Naz. Lincei*, ser. 8/1, 1946, p. 1211-1213.

(6) D. Simon, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1010-1012.

(7) É. Wolff et K. Haffen, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'action dynamique spécifique.* Note (*) de MM. **Théophile Cahn** et **Jacques Houget**, présentée par M. Robert Courrier.

S'appuyant sur les résultats obtenus chez le Lapin avec une alimentation riche en glucides, on explique l'action dynamique spécifique par le déchet du transfert d'énergie nécessaire à la transformation des aliments qui ne peuvent être mis en réserve sous leur forme originelle. La non-intégration de cette énergie dans les dépenses de base est attribuée à la grande vitesse des processus et aux lieux de leur réalisation.

Les dépenses supplémentaires que l'alimentation entraîne et que Rübner a appelées action dynamique spécifique (ADS) des aliments varient très notablement avec la nature et la quantité de l'aliment absorbé : elles sont les plus fortes pour les protéines et beaucoup moins importantes pour les hydrates de carbone et pour les graisses. D'ailleurs pour ces deux derniers types d'aliments les valeurs de l'action dynamique sont très variables suivant l'espèce animale étudiée : fortes chez les unes, elles sont au contraire faibles chez les autres.

Il y a quelques années ([1]) nous avons montré que chez un Herbivore, le Lapin, l'action dynamique spécifique d'un régime à très forte prépondérance hydrocarbonée est très importante, et entraîne déjà un surcroît de dépenses de 20 % pour une ration couvrant juste le besoin d'entretien à jeun; l'augmentation est de 50 % si la ration est le double de celle d'entretien. Des faits analogues ont été rapportés par Forbes ([2]), Mitchell ([3]) et Wiegner ([4]) chez le Bovillon et le Lapin. Nous avons cherché quelles pouvaient être les réactions métaboliques qui se produisaient alors. L'étude du quotient respiratoire ([1]), l'analyse chimique de l'intestin grêle ([5]), enfin la détermination des constituants lipidiques du plasma à divers intervalles après le début du repas de l'animal ([6]) nous ont montré que des glucides se transformaient en lipides précocement et déjà au cours de la traversée de la paroi intestinale.

La précocité et l'intensité de cette transformation étant établies, nous nous sommes demandé si le coût énergétique de cette opération pouvait expliquer l'importance de l'extra-chaleur mesurée lors de l'alimentation. Prenons l'exemple d'un lapin de 4 kg ingérant une ration de 500 Cal et qui produit 60 Cal de plus que s'il était à jeun. La quantité d'hydrates de carbone absorbée est de 60 à 70 g dont seulement 10 à 15 g suffisent pour amener les réserves de glycogène à leur niveau maximal; c'est dire qu'une cinquantaine de grammes de glucides doivent être convertis en graisses. Cette transformation nécessite un apport énergétique de 53 Cal et si l'on admet pour le transfert d'énergie un rendement de 45 % — celui qui a

été établi lors de l'oxydation du glucose couplée à la phosphorylation de l'acide adénylpyrophosphorique — on trouve que le déchet énergétique de la réaction envisagée se monte à 65 Cal. La concordance entre cette valeur et les 60 Cal trouvées expérimentalement nous paraît suffisante pour pouvoir prétendre que l'ADS des glucides correspond chez le Lapin au déchet énergétique qu'entraîne la transformation en lipides des glucides qui ne peuvent trouver place dans les réserves de glycogène. Cette manière de voir est appuyée par le fait qu'après un jeûne prolongé épuisant ces réserves nous avons constaté, au premier jour de la réalimentation, une ADS nettement inférieure à ce qu'elle était et à ce qu'elle devient les jours suivants, car la reconstitution des stocks de glycogène accapare alors une quantité des glucides alimentaires beaucoup plus grande.

En généralisant cette conception de l'ADS on doit penser que tout aliment qui ne peut être stocké en quantité suffisante sera transformé en un composé qui lui peut être mis en réserve, et que c'est le déchet énergétique de cette transformation qui donne lieu à l'extra-chaleur de l'ADS. Les protides ne peuvent être mis en réserve en quantités appréciables et doivent donc subir des modifications profondes; conversion en glucides et en lipides donnant lieu à d'importantes pertes énergétiques auxquelles s'ajouteront encore le coût de la formation et de l'excrétion des déchets azotés. Cette manière de voir renouvelle et précise dans une certaine mesure les conceptions de Rübner.

Elle est en accord avec le fait que l'ADS des protides est inférieure à ses valeurs habituelles lorsqu'on la détermine sur des animaux émaciés ou en croissance qui peuvent alors pour la réparation de leurs pertes ou leur croissance retenir une plus grande quantité de protides que les animaux en équilibre.

Si une telle conception de l'ADS est à retenir, on ne devrait pas constater d'ADS pour les lipides qui peuvent être stockés tels quels en quantités presque illimitées dans tous les tissus adipeux. En fait, la plupart des traités attribuent aux graisses une ADS faible de l'ordre de 5 à 7 %; c'est là une valeur qui n'est pas très éloignée des erreurs expérimentales et l'on remarquera que, dans de nombreuses expériences sur le Chien, Rübner (7) n'a pas constaté d'ADS des lipides bien que ceux-ci soient administrés en quantités surabondantes pour couvrir les dépenses. De même Magnus-Levy (8), Koraen (9) et Gigon (10) n'ont trouvé chez l'Homme aucune ADS des graisses. Nous-mêmes chez le Lapin, auquel nous avons fait ingérer des quantités d'huile d'olive capables de couvrir et au-delà les dépenses, n'avons jamais constaté d'augmentation des échanges sur ce qu'ils sont au jeûne.

Pourquoi l'extra-chaleur de l'ADS ne se substitue-t-elle pas aux dépenses de base de la thermogenèse ? Il nous semble que c'est la rapidité des transformations nécessaires qui est la cause de cette absence d'intégration.

Ce qui serait analogue à ce qu'on constate lors du travail musculaire qui donne toujours lieu à une production de chaleur importante représentant au moins trois fois l'énergie du travail fourni et qui s'ajoute à la thermogénèse de base. Il se peut aussi que les réactions de transformation donnent naissance à l'ADS puisqu'elles se déroulent dans des tissus différents de ceux qui assument la majorité de la thermogénèse de base.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) TH. CAHN et J. HOUGET, *J. Physiol.* (Paris), 44, 1952, p. 115; *Arch. Sc. Physiol.*, 9 C, 1955, p. 141; *Acta Physiol. Pharmacol. Neerlandica*, 6, 1957, p. 85.
(2) E. B. FORBES, F. BRAMAN et M. KRISS, *J. agr. Research*, 40, 1930, p. 37.
(3) J. MITCHELL, *J. agr. Research*, 45, 1932, p. 163.
(4) G. WIEGNER et A. GHONEIM, *Tierernährung*, 2, 1930, p. 193; 3, 1931, p. 1.
(5) TH. CAHN et J. HOUGET, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 407.
(6) TH. CAHN et J. HOUGET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 200.
(7) M. RÜBNER, *Die Gesetze des Energieverbrauchs bei der Ernährung*, Leipzig, 1902.
(8) A. MAGNUS-LÉVY, *Arch. gesamt. Physiol.*, 55, 1894, p. 1.
(9) KORAEN, *Skand. Arch. Physiol.*, 11, 1901, p. 176.
(10) A. GIGON, *Skand. Arch. Physiol.*, 21, 1908, p. 351.

(*Institut de Biologie Physico-Electronique; Laboratoire de Physiologie*, 13, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

PHYSIOLOGIE. — *Influence de l'état nutritionnel du Porc sur son métabolisme de base approché.* Note (*) de M. **Georges Charlet-Léry**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez le Porc adapté à son régime, le métabolisme de base approché (15 h de jeûne) est influencé de façon positive et prépondérante par la quantité d'azote ingérée par repas; la matière sèche a un rôle moins important.

Au cours des observations effectuées sur les variations du niveau des échanges gazeux provoqués par l'ingestion de nourriture ([1]), nous avons été amené à mesurer de très nombreuses fois le niveau d'oxydation observé après un jeûne de 15 h environ sur le Porc au repos, à sa neutralité thermique.

Des conditions alimentaires très variables ayant été éprouvées [niveau de matière sèche : 450 à 1300 g par repas, soit des états de réplétion du tube digestif variant de 37,6 à 73,6 g par unité de $P^{0,70}$ ([2]); apport d'azote : 0 à 42 g, soit depuis un régime protéiprive jusqu'à un régime dosant 4,65 N % de la matière sèche) nous avons recherché s'il est possible de chiffrer l'influence de celles-ci sur le métabolisme de base approché (M. B. app.) défini ci-dessus — les animaux sont adaptés à leur régime depuis 8 jours au moins et pèsent de 29 à 64 kg.

Comme déjà signalé et pour les mêmes raisons, nous avons tenu compte de la consommation d'oxygène et du rejet de gaz carbonique sans calculer la production de chaleur.

Le nombre relativement important de nos résultats (35) a permis de calculer les coefficients de corrélation simple liant cette consommation d'oxygène exprimée en litres par heure et rapportée à la taille métabolique [$P^{0,70}$ ([2])] — donnée que nous désignerons par O_2 (M. B. app.) — soit à la matière sèche, soit à l'azote total ingérés par repas,

(I) O_2(M. B. app.) — Azote : $r = +0,654 \mp 0,097$,
(II) O_2(M. B. app.) — Matière sèche : $r = +0,043 \mp 0,169$.

La corrélation double qui lie ces trois éléments s'élève à

(III) O_2(M. B. app.) — Azote — Matière sèche : $r = +0,683$.

Ces valeurs mettent nettement en évidence que la consommation d'oxygène au niveau du métabolisme basal approché est, chez le Porc à jeun depuis 15 h, sous la dépendance de la quantité d'azote total ingéré par l'animal à chacun de ses repas, et que la quantité de matière sèche a une action très faible. Ce rôle de l'azote a déjà été signalé par Wishart ([3]) et par Krogh ([4]); celui de la matière sèche est controversé. Un niveau croissant de matière sèche augmenterait le métabolisme de base chez l'Homme ([5]), chez le Mouton ([6]), mais n'aurait pas d'action chez le Bœuf ([7]).

Par suite des variations importantes de poids corporel des sujets, ce facteur aurait pu perturber les conclusions ci-dessus : en effet, le coefficient de corrélation qui lie O_2 (M. B. app.) au poids n'est pas négligeable,

(IV) $$O_2(\text{M. B. app.}) - \text{P} : \quad r = -0,267 \mp 0,157.$$

Les coefficients de corrélation double O_2 (M. B. app.) — N — P et O_2 (M. B. app.) — MS — P s'élèvent respectivement à + 0,720 et + 0,421. Si on les compare aux coefficients de corrélation simple (I) et (II), on constate que le poids a une influence très faible sur la relation O_2 (M. B. app.) — N et que, par contre, il joue plus nettement sur la liaison O_2 (M. B. app.) — M. S. Le facteur poids minimise donc l'influence du facteur matière sèche dans le coefficient de corrélation (II) et il y a lieu de modifier la conclusion émise précédemment en disant que la quantité de matière sèche ingérée agit sur le métabolisme de base approché mais dans une moindre proportion que l'azote.

Les études relatives à l'excrétion de gaz carbonique sont parallèles avec cependant des erreurs plus importantes; les conclusions ne sont pas modifiées mais l'importance du poids apparaît moins nettement si les calculs sont exécutés en prenant pour variable la taille métabolique $P^{0,70}$ et les ingestions rapportées à cette taille.

Une observation peut expliquer ces résultats. Chez un même sujet dont l'apparente tranquillité et la position en décubitus latéral fait supposer un travail musculaire très faible et constant, on enregistre d'un jour à l'autre des variations relativement importantes du métabolisme basal approché (jusqu'à 25 %). Ces variations sont inhérentes à cette espèce animale et nous ne les avons pas retrouvées chez l'Homme. La lenteur et l'irrégularité du transit stomacal du Porc que nous avons observées par ailleurs pourraient expliquer ces fluctuations.

En effet, lors de l'abattage de sujets de 95 kg, recevant normalement matin et soir 900 g de matière sèche (37,2 g par unité de $P^{0,70}$), on trouve dans l'estomac après un jeûne de 15 h environ 472 ∓ 35 de matière sèche. Cette stagnation stomacale prolongée notée aussi par Castle et Castle [8] est très irrégulière et nos valeurs extrêmes oscillent pour 42 observations entre 0 et 1150 g. Cet état de digestion permanente où se trouve le Porc suggérerait que l'irrégularité du transit modifie journellement la mesure du métabolisme de base approché et que cette dernière interfère avec celles relatives à l'extra-chaleur.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) G. Charlet-Lery, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 140.
(2) S. Brody, *Bioenergetics and Groth*, Reinhold, New-York, 1945, p. 387.
(3) G. M. Wishart, *J. Physiol.*, 65, 1928, p. 243.
(4) A. Krogh, *Boston Med. Surg.*, 189, 1923, p. 313.
(5) H. H. Mitchell, *J. Amer. Dietetic Ass.*, 20, 1944, p. 511.
(6) H. R. Marston, *J. and Proceedings of Roy. Soc. New S. W.*, 84, 1950, p. 169.
(7) H. H. Mitchell et coll., *J. Agric. Research*, 45, 1932, p. 163.
(8) J. E. Castle et M. E. Castle, *J. Agric. Sc.*, 47, 1956, p. 196.

PHYSIOLOGIE DE LA PHONATION. — *Structure acoustique des voyelles en « spectres de bandes » résultant de l'étude expérimentale des transferts énergétiques internes et des absorptions exercés par le pavillon pharyngo-bucco-nasal sur les fournitures laryngées.* Note (*) de M. **Raoul Husson**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'étude expérimentale du fonctionnement énergétique interne, pendant la phonation, du pavillon pharyngo-bucco-nasal, montre l'existence, en chaque section, d'admittances sélectives par rapport aux fréquences, auxquelles se superpose un transfert d'énergie vers les aigus, et qui confèrent aux voyelles un « spectre de bandes » typique.

1. L'étude expérimentale de la formation des voyelles au sein du pavillon pharyngo-bucco-nasal a progressé considérablement, depuis 1956, en raison : 1° de la découverte du fonctionnement phonatoire du larynx sur un type de « sirène » (1), qui donne une connaissance améliorée des fournitures d'attaque (fournitures acoustiques produites par des ondes de pression « carrées »); 2° des analyses de timbres vocaliques à toutes les fréquences et à toutes les intensités de la voix humaine, par l'analyseur AF 12 de Pimonow, n° 103, fonctionnant de 0 à 12 000 Hz avec forte sélectivité ($\Delta F = 30$ Hz), faites par nous au Laboratoire de Physiologie de la Sorbonne depuis 1957 [(2) à (5)]; 3° de la découverte de la fréquence de coupure du pavillon pharyngo-buccal (2) avec ses diverses conséquences; 4° de l'exploration interne dudit pavillon au cours de la phonation à l'aide de microphones de très petites dimensions (6), ayant notamment mis en évidence les absorptions qui s'exercent en chaque section du pavillon et les transferts énergétiques vers les aigus qui apparaissent aux fortes intensités.

Il en résulte un ensemble de données expérimentales nouvelles qui, d'une part, précisent le fonctionnement énergétique interne du pavillon pharyngo-bucco-nasal dans la phonation et, d'autre part, éclairent la genèse acoustique du timbre des voyelles.

2. L'absorption du pavillon. — Le pavillon pharyngo-bucco-nasal joue avant tout le rôle de *mécanisme absorbant* placé entre le larynx et les orifices de sortie, labial et narinaire. Tout se passe comme si l'absorption exercée, maximale aux isthmes du pavillon, était *sélective* par rapport aux fréquences, et, de plus, variait en chaque section du pavillon. Cette absorption sélective paraît suffire, à elle seule, pour conférer à chaque voyelle un spectre acoustique *de bandes.* Le fait que cette absorption soit maximale aux isthmes du pavillon et pour les harmoniques *graves* (inférieurs à la fréquence de coupure du pavillon) montre qu'elle provient au premier chef d'une *perditance pariétale* beaucoup plus que des absorptions par viscosité turbulente ou des pertes par évaporation et conductivité thermique à travers la bouche.

3. STRUCTURE DE BANDES DES VOYELLES. — La structure de bandes imposée par le pavillon à la fourniture qui sort des lèvres dépend : 1° de la configuration du pavillon et 2° de l'intensité de l'attaque au niveau du larynx.

1° *Rôle de la configuration du pavillon.* — Chaque section du pavillon joue le rôle d'une cellule de filtre, présentant une admittance maximale pour une fréquence donnée. La chaîne de ces cellules constitue un *système à propagation* justiciable de la théorie générale de Rocard, avec amortissement et perditance en chaque point. L'ensemble de ces phénomènes est impossible à décrire à l'aide des seuls termes de « renforcement » et de « résonance » de la terminologie habituelle.

2° *Rôle de l'intensité de l'attaque.* — L'intensité de la fourniture laryngée d'attaque produit les effets suivants : *a.* elle allonge la fourniture vers l'aigu; *b.* elle accroît le nombre des bandes de forte admittance; *c.* elle élargit chacune de ces bandes en les aplatissant; *d.* elle tend à faire glisser certaines de ces bandes vers l'aigu (la configuration demeurant invariable); *e.* elle crée des distorsions de fréquences, résultant d'un transfert d'énergie acoustique sur les harmoniques aigus aux dépens des harmoniques graves.

4. MODIFICATION DE LA STRUCTURE DE BANDES DES VOYELLES EN FONCTION DE L'INTENSITÉ. — 1° Pour des intensités ultra-faibles, inférieures à 20 dB, une seule bande, d'origine buccale, apparaît dans chaque spectre vocalique, variant de 200 à 1 800 Hz selon la voyelle; la sélectivité pharyngée est très faible.

2° Entre 20 et 45 dB, la sélectivité pharyngée croît, variant entre 100 et 1 400 Hz; chaque voyelle présente ainsi deux bandes bien caractérisées; c'est la structure découverte depuis un siècle par la recherche phonétique classique.

3° Entre 45 et 70 dB (voix parlée appuyée et voix chantée), une troisième bande apparaît au-dessus de la fréquence de coupure (entre 2 500 et 3 000 Hz), à peu près la même pour toutes les voyelles; une ou deux bandes supplémentaires peu importantes naissent parfois entre les deux premières.

4° Entre 70 et 110 dB (voix chantée théâtrale), les deux premières bandes s'élargissent et glissent vers l'aigu; la troisième bande s'enrichit énormément et s'élargit jusque 5 000 Hz et plus; les bandes supplémentaires se fondent dans les deux premières; le fondamental se marque nettement.

5° Au-dessus de 110 dB (voix chantées ultra-puissantes), les spectres tendent à se réduire à une bande unique, embrassant la fréquence de coupure; les voyelles se réduisent à trois types de timbre (ouvert brillant, fermé brillant, et fermé épais) (7).

5. MODIFICATIONS SECONDAIRES DE LA FOURNITURE GLOTTIQUE INITIALE. — La fourniture laryngée initiale (du type de « sirène » à fentes fines) subit

elle-même l'action de l'impédance ramenée par le pavillon [8], qui modifie fortement le comportement glottique. Ce dernier varie aussi avec l'intensité de l'attaque [9], ainsi qu'en fonction de réflexes excito-toniques issus des sensibilités pharyngo-buccales.

Tout spectre vocalique exo-labial résulte en définitive de modifications complexes atteignant la fourniture laryngée, soit provenant de la propagation et des absorptions au sein du pavillon, soit provenant de l'impédance ramenée sur la source, soit résultant d'adaptations physiologiques du comportement glottique.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) R. Husson, *Thèse*, Paris, 17 juin 1950; *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1697; *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 217.

(2) R. Husson et L. Pimonow, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1261.

(3) R. Husson, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2551.

(4) R. Husson, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3420.

(5) R. Husson, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 54.

(6) L. Pimonow, P. Pouteaux et R. Husson, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 280.

(7) R. Husson, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 480.

(8) R. Husson, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2034.

(9) R. Husson, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3041.

ENDOCRINOLOGIE. — *Mise en évidence de stéroïdes œstrogènes dans l'ovaire juvénile de* Xenopus laevis *Daudin, et cycle des œstrogènes au cours de la ponte.* Note (*) de M. **Louis Gallien** et Mme **Marie-Thérèse Chalumeau-Le Foulgoc**, présentée par M. Robert Courrier.

En utilisant la chromatographie, il est possible de mettre en évidence la présence de stéroïdes œstrogènes du groupe œstrone-œstradiol dès la fin de la métamorphose dans l'ovaire juvénile de *Xenopus lævis.* Chez l'adulte les variations de l'élaboration des œstrogènes au cours du cycle de ponte sont analysées.

Nous avons entrepris de rechercher à partir de quel stade évolutif de l'ontogenèse l'ovaire des Amphibiens commence à élaborer ses hormones œstrogènes et à quelles doses. En effet, pendant la vie larvaire et la phase juvénile prépubérale qui suit la métamorphose, le tractus génital, initialement ambisexué, subit un modelage correspondant au sens de la différenciation sexuelle, mâle ou femelle. Si l'établissement d'une relation de causalité entre les deux phénomènes se pose, les concentrations très faibles des sécrétions ovariennes aux stades initiaux de leur élaboration exige une méthode d'analyse particulièrement sensible. Nous avons utilisé la chromatographie et recherché les œstrogènes du groupe œstrone-œstradiol.

L'étude a été abordée chez *Xenopus laevis*, parce qu'il est possible d'élever les animaux après la métamorphose et de suivre des individus dont l'âge est exactement connu. L'achèvement de la vie larvaire correspond sensiblement avec le moment où les gonades, ayant terminé leur différenciation, peuvent être reconnues directement à l'autopsie. Les recherches couvrent la phase s'écoulant entre la différenciation sexuelle, la puberté et le fonctionnement cyclique de l'ovaire adulte.

Les séries suivantes ont été retenues :

Série A. — Age total : 5 mois, c'est le mois de la métamorphose.

Série B. — Age total : 8 mois, 3 mois après la métamorphose.

Série C. — Age total : 11 mois, 6 mois après la métamorphose.

Série D. — Femelles adultes ayant plus de 20 mois. Les cycles sexuels sont établis. Certaines femelles ont pondu à diverses reprises, et sont âgées de 3 à 5 ans.

La définition de ces séries correspond à diverses servitudes : Il est nécessaire, surtout aux stades très jeunes, d'utiliser pour un dosage un grand nombre d'animaux. Dans un élevage de plusieurs centaines de jeunes Xénopes la métamorphose se trouve étendue sur un mois environ pour le lot considéré. La vie larvaire a une durée de quatre mois. Le cinquième mois couvre la période de métamorphose. A l'âge de 11 mois pour notre élevage, on observe chez quelques mâles l'apparition des premiers signes de la puberté (callosités). Chez les femelles l'ovaire est encore infan-

tile. Nous considérons cet âge comme marquant la fin de la période prépubérale. Au-delà la phase pubérale se déclenche brusquement, bien que marquée par des variations individuelles. Après l'âge de 20 mois, les animaux ont atteint leur maturité sexuelle. Pour ces adultes l'intérêt de la recherche des œstrogènes se trouve centré sur leur élaboration en fonction des cycles de ponte. Chez le Xénope l'ovaire, après une ovulation, conserve une masse d'œufs proches de leur maturité, aussi après un intervalle de six à huit semaines on peut déclencher une nouvelle ponte par l'injection de gonadotrophines chorioniques.

La série D comporte trois lots :

D_1. Ovaires mûrs, avant l'ovulation provoquée;

D_2. Ovaires prélevés 14 h après l'injection de gonadotrophines ayant entraîné la ponte;

D_3. Ovaires prélevés 14 jours après une ponte provoquée.

Les gonades sont recueillies le plus rapidement possible et conservées à basse température. Elles sont pesées et broyées, puis les œstrogènes sont extraits et purifiés par la méthode de Finkelstein (1953) ([1]) modifiée d'après Diczfaluzy et Magnusson (1958) ([2]) afin de mieux l'adapter aux extractions d'œstrogènes dans les tissus. La technique ainsi modifiée comprend :

— extraction par l'alcool à 80 %, évaporation à sec, l'extrait sec étant ensuite repris par de l'eau distillée;

— extraction par le toluène, puis l'éther pour isoler les œstrogènes libres, hydrolyse acide libérant les œstrogènes conjugués; seconde extraction par le toluène et l'éther, concernant ces œstrogènes conjugués.

Les deux extraits étant réunis sont purifiés par la méthode de Finkelstein, que nous avons résumée précédemment (Gallien et Le Foulgoc, 1957) ([3]).

Afin d'obtenir une purification plus grande, et aussi pour séparer l'œstrone de l'œstradiol, l'extrait final est chromatographié sur colonne de célite imprégnée de soude. L'élution se fait avec un mélange 3/1 de benzène et éther de pétrole pour l'œstrone et avec du benzène pur pour l'œstradiol (Cédard, 1960) ([4]). Les éluats sont soumis à la réaction de Diczfaluzy (1953) ([5]) basée sur la fluorescence des œstrogènes dans l'acide sulfurique concentré en lumière ultraviolette. La fluorescence est ensuite évaluée au fluorimètre « Unicam Sp 500 ».

TABLEAU DES RÉSULTATS.

Groupe étudié et âge total.	Nombre d'animaux étudiés.	Poids moyen d'une gonade (mg).	Quantité d'œstrogènes par animal (µg).		
			Œstrone.	Œstradiol.	Total.
A (5 mois)	215	0,35	0,005	Traces	0,005
B (8 mois)	168	2	0,007	0,005	0,012
C (11 mois)	60	6	0,040	0,060	0,100
D_1 (adulte avant injection de gonadotrophine)	10	4900 (*)	0,056	0,046	0,102
D_2 (adulte 14 heures après injection de gonadotrophine)	10	4800 (*)	0,040	0,115	0,155
D_3 (adulte 14 jours après injection de gonadotrophine)	15	4600 (*)	0,080	0,060	0,140

(*) Dans ces cas les ovaires avaient de nombreux œufs mûrs chargés de vitellus.

Nous avons également décelé de l'œstrone et de l'œstradiol dans le sang circulant des femelles adultes (0,4 μg pour 10 ml).

D'autre part, nous avons mis en évidence la présence de traces d'œstrone chez les mâles à la métamorphose et à 8 mois (séries A et B). Ceci peut être rapproché du fait qu'aux stades juvéniles on observe la présence d'ovocytes dans certaines gonades mâles. Le Xénope en effet, s'il est considéré comme une espèce différenciée, présente des individus chez lesquels des traces d'intersexualité temporaires s'observent, rappelant une situation propre aux espèces semi-différenciées.

Des extraits obtenus à partir d'animaux adultes et de 8 mois ont été injectés à des rattes castrées, afin de contrôler le dosage biochimique par le test biologique d'Allen et Doisy (1923) [6]. Dans deux cas (adultes) les quantités injectées étaient voisines du seuil de réaction (0,9 μg) et nous avons obtenu des réactions positives avec cellules kératinisées, mais sans aller jusqu'au frottis de rut caractéristique. Dans les deux autres cas (adultes et 8 mois), les tests ont été positifs pour des doses de 1,15 et 1,2 μg. Ces résultats confirment par un test biologique la valeur de la méthode chimique utilisable pour les faibles quantités d'œstrogènes.

Au total, des stéroïdes œstrogènes sont présents dans l'ovaire du Xénope dès le mois qui suit la métamorphose. Les quantités d'abord faibles augmentent à l'âge de huit mois et surtout à onze mois, peu avant la puberté. Il n'y a pas de variations importantes des œstrogènes au moment de la ponte. Celle-ci est peu importante par rapport à la masse totale des ovaires qui conservent en permanence des œufs proches de leur maturité en quantité notable.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) M. Finkelstein, *Nature*, 171, 1953, p. 254.
(2) E. Diczfaluzy et A. M. Magnusson, *Acta endocrinol.*, 28, 1958, p. 169.
(3) L. Gallien et M. Th. Le Foulgoc, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1088.
(4) L. Cedard, *Path. et Biol.*, 8, 1960, p. 901.
(5) E. Diczfaluzy, *Acta endocrinol.*, 12, suppl., 1953.
(6) E. Allen et E. A. Doisy, *J. Amer. Med. Ass.*, 81, 1923, p. 819.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la survie des spermatozoïdes dans le testicule d'Amphibiens* in vitro. Note (*) de M. **Jean Rostand**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Quand un testicule de Grenouille verte est placé à la glacière dans des conditions favorables, la survie des spermatozoïdes peut atteindre 50 jours.

J'ai recherché quel était, chez les Amphibiens, le temps de survie maximal des spermatozoïdes dans le testicule séparé du corps, et placé en milieu physiologique, à température voisine de 0° C.

De nombreux essais ont été faits sur la Grenouille verte (*Rana esculenta* L.). Les testicules sont prélevés sur un sujet adulte, en mai ou juin, période durant laquelle ils sont bourrés de spermatozoïdes, qui entrent en mouvement dès qu'on ajoute un peu d'eau au liquide testiculaire. Chaque organe est placé dans un petit récipient de verre, contenant quelques centimètres cubes de sérum de l'espèce, soit pur, soit additionné d'eau salée à 8 °/₀₀ ou de liquide de Holtfreter. La température du réfrigérateur varie entre + 1 et + 2° C. Le milieu est renouvelé tous les trois jours environ. Tous les deux jours, on prélève, par le moyen d'une fine piqûre, une gouttelette de suc testiculaire, afin de contrôler, sous le microscope, après addition d'eau, la mobilité des éléments séminaux.

Dans ces conditions, la survie de ceux-ci — ou, tout au moins, d'un bon nombre d'entre eux — peut atteindre 50 *jours*.

Les résultats sont nettement moins bons quand, au lieu du sérum de l'espèce, on emploie l'eau physiologique ou le liquide de Holtfreter purs (survie de 20 jours); ils sont encore moins bons avec l'eau ordinaire (une quinzaine de jours), avec l'eau distillée (12 jours).

J'ai constaté une survie relativement longue (27 jours) en usant comme milieu conservateur d'eau ordinaire additionnée de chlorhydrate de tétracycline (1 °/₀₀); l'addition de pénicilline ou de streptomycine n'a guère modifié le temps de survie.

Le sperme obtenu en écrasant le testicule dans l'eau ordinaire ou dans le liquide de Holtfreter ne survit pas plus de 12 jours, même après adjonction de sérum de l'espèce.

Des expériences similaires ont été faites avec les testicules d'autres espèces d'Amphibiens (*Rana temporaria*, *Rana agilis*, *Bufo bufo*, *Alytes obstetricans*, etc.); mais, jusqu'ici, c'est avec le testicule de *Rana esculenta* que j'ai noté les plus longues survies.

Il est probable qu'en perfectionnant la technique de conservation on arriverait à obtenir des survies encore plus prolongées.

Ne disposant pas d'ovules mûrs de *Rana esculenta* tandis que je poursuivais ces essais, je n'ai pu m'assurer que le sperme ainsi conservé retenait

ses propriétés fécondantes; mais, dès lors que les mouvements des spermatozoïdes restent normaux, il est vraisemblable que le pouvoir fécondateur demeure intact.

S'il en est bien ainsi, il y aura lieu de soumettre les testicules *in vitro* à certains agents physiques ou chimiques, et aussi à l'action de sérums d'espèces étrangères (testicules de *Rana esculenta* dans le sérum de *Rana temporaria* ou de *Rana agilis*, par exemple), en vue de provoquer des modifications des propriétés fécondantes ou héréditaires.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE APPLIQUÉE. — *Diapédèse des réticulocytes et des érythroblastes.* Note (*) de M. **Marcel Bessis** et Mlle **Janine Breton-Gorius**, présentée par M. Albert Policard.

Les images que nous avons observées montrent que dans la moelle osseuse, chez l'Homme, le Rat et le Cobaye, les érythrocytes sont formés hors des vaisseaux et qu'ils y pénètrent secondairement par un phénomène de diapédèse.

On admet généralement [Isaacs, 1930, (1) Sabin, 1922, 1928 (2), (3), Jordan et Baker, 1927 (4), Jordan et Johnson, 1935 (5), Doan, 1935 (6)] que les érythroblastes se forment en dehors des capillaires sanguins, mais la manière dont les cellules mûres pénètrent dans les capillaires du sang était jusqu'à présent inconnue. Quelques hypothèses ont été avancées : Jordan et Baker (1927) pensent que les globules rouges mûrs passent dans la circulation à travers des « trous » de la paroi des capillaires endothéliaux. L'existence de ces solutions de continuité a fait l'objet de beaucoup de controverses dans le passé; il est en effet fort difficile, avec le pouvoir de résolution limité du microscope optique, de voir clairement l'endothélium des capillaires et des sinus de la moelle osseuse. Drinker et coll. (7), (8) (1922 *a*, *b*), Cunningham et coll. (9), (10) (1922, 1923, 1925) ont fait des perfusions des vaisseaux de la moelle osseuse avec des liquides colorés et n'ont pas observé d'extravasations de colorants. L'existence de ces trous n'a donc pu être prouvée.

Nous avons examiné au microscope électronique la moelle osseuse de rats et de cobayes qui présentaient des anémies hémolytiques expérimentales (intoxication par le plomb, injection de sérums antiglobules rouges) s'accompagnant du passage d'une grande quantité d'érythroblastes et de réticulocytes dans le sang circulant.

On constate, dans les coupes, la présence de nombreux capillaires et sinusoïdes limités par un endothélium sans membrane basale, contenant les éléments du sang circulant. En examinant un grand nombre de coupes, on peut voir tous les stades successifs du passage des érythroblastes et des réticulocytes de l'espace extra-vasculaire dans la lumière du capillaire ou du sinusoïde (planche I, *fig.* A et B). L'érythroblaste pousse un pseudopode qui passe par une petite ouverture de la paroi du capillaire. Dans la lumière du vaisseau, ce pseudopode devient de plus en plus grand : la cellule semble étranglée par les parois du capillaire. Puis le noyau lui-même s'engage dans le trou et la cellule entière passe. Les réticulocytes montrent des images similaires.

Chez les sujets normaux ces images de diapédèse sont évidemment beaucoup plus rares. Il faut examiner de nombreuses coupes pour les observer, mais leur existence est indiscutable (planche I, *fig.* C et D).

L'examen au microscope électronique ne permet pas de déterminer si les trous de la paroi capillaire, par lesquels passent les réticulocytes,

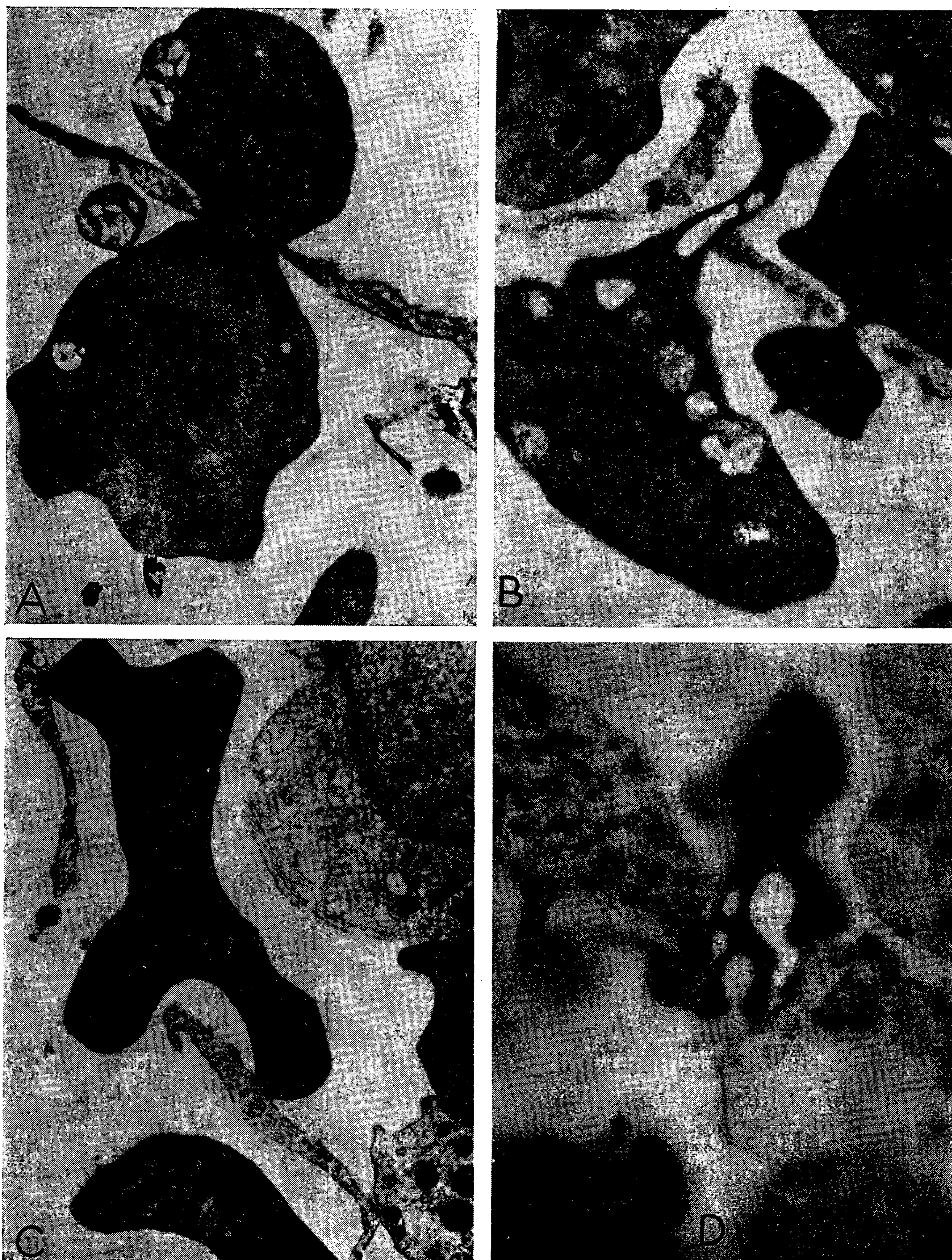


PLANCHE I.

Fig. A. — Passage à travers la paroi du capillaire d'un érythroblaste acidophile.

Fig. B. — Passage de deux réticulocytes (moelle osseuse de cobaye).

Fig. C et D. — Passage de deux réticulocytes à travers la paroi d'un capillaire (moelle osseuse. Homme).

Dans les quatre figures, la lumière du capillaire se trouve en bas et à gauche.

préexistent ou s'ils sont produits par le contact de la cellule qui va traverser cette paroi, comme cela a été dit pour les leucocytes. Nos images semblent montrer plutôt que la diapédèse se fait au niveau de la jointure entre deux cellules endothéliales.

Les pseudopodes des érythroblastes et des réticulocytes ont un aspect différent de ceux des leucocytes. Ils présentent en coupe, les aspects les plus variés, souvent en forme de feuilles ou de touffes de feuilles. Dans des études antérieures, nous avons montré [Bessis et Bricka, 1952 (11)] par l'examen microcinématographique, l'existence de mouvements spéciaux des érythroblastes mûrs et des réticulocytes. Les érythroblastes jeunes, les érythrocytes mûrs sont immobiles. La mobilité correspondrait donc au moment où l'érythroblaste se dégage de l'îlot érythroblastique pour rentrer dans la circulation.

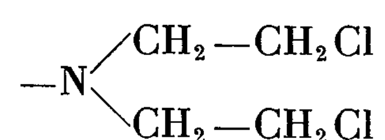
(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) R. Isaacs, *Folia Hæmatol.*, 40, 1930, p. 395.
(2) F. R. Sabin, *Physiol. Rev.*, 2, 1922, p. 38.
(3) F. R. Sabin, *Physiol. Rev.*, 8, 1928, p. 191.
(4) H. E. Jordan et J. P. Baker, *Anat. Rec.*, 35, 1927, p. 161.
(5) H. E. Jordan et E. P. Johnson, *Amer. J. Anat.*, 56, 1935, p. 71.
(6) C. A. Doan, *Johns Hopkins Hosp. Bull.*, 33, 1935, p. 71.
(7) C. K. Drinker, K. R. Drinker et C. C. Lund, *Amer. J. Physiol.*, 62, 1922, p. 1.
(8) C. K. Drinker et C. C. Lund, *Amer. J. Physiol.*, 62, 1922, p. 86.
(9) R. S. Cunningham et C. A. Doan, *Proc. Soc. Exper. Biol. and Med.*, 20, 1922-1923, p. 262.
(10) R. S. Cunningham et F. R. Sabin, *Contr. to Embryol.*, 16, 1925, p. 163.
(11) M. Bessis et M. Bricka, *Rev. Hémat.*, 7, 1952, p. 407.

(*Centre National de Transfusion sanguine.*)

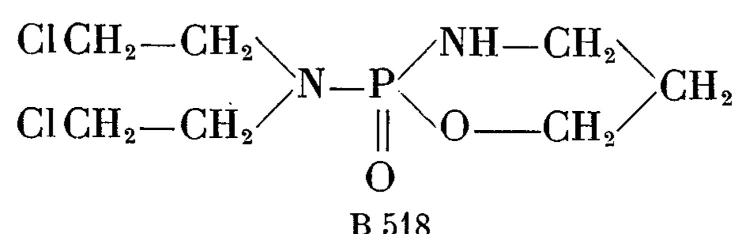
PHARMACOLOGIE CELLULAIRE. — *Étude, sur la cellule végétale, de l'activité antimitotique d'esters phosphamidés cycliques de la bis-(β-chloréthyl) amine.* Note (*) de MM. **Guy Deysson** et **René Truhaut**, présentée par M. René Fabre.

Les cyclophosphamides, produits anticancéreux, qui constitueraient des formes de transport du groupement alkylant

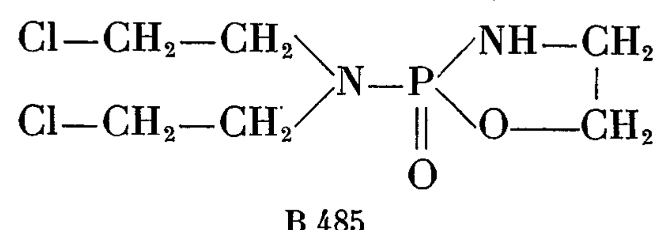


actives seulement après hydrolyse par les phosphamidases et les phosphatases, exercent sur les cellules méristématiques végétales une action antimitotique dont les modalités sont comparées à celle de la « moutarde azotée » dont elles dérivent.

Arnold et ses collaborateurs, cherchant à améliorer les possibilités de la thérapeutique antinéoplasique par les « moutardes azotées », imaginèrent d'engager le groupement actif bis-(β-chloréthyl) amine (HN2) dans une liaison ester phosphamidé cyclique. Parmi les produits synthétisés en application de ce principe, celui qui s'est révélé le plus intéressant est le N-N-bis-(β-chloréthyl) diamide de l'ester N'-O-propylorthophosphorique (B 518, cyclophosphamide ou cytoxan); mais, il faut également mentionner le N-N-bis-(β-chloréthyl) diamide de l'ester N'-O-éthyl-orthophosphorique (B-485) et le N-N-bis-(β-chloréthyl) diamide de l'ester N'-O-(3-méthyl) propylorthophosphorique (B 576).



B 518



B 485

Le B 518 est très peu actif sur les cellules tumorales cultivées *in vitro*; par contre, il est très efficace vis-à-vis de nombreux types de tumeurs chez le Rat et chez la Souris, tout en étant bien toléré par les animaux d'expérience (index chimiothérapeutique très favorable). Comparativement à la « moutarde azotée » HN2 dont il dérive, ce composé libère très peu d'ions Cl^- en solution. La molécule est par suite pratiquement inactive, mais, véritable forme de transport du groupement actif, elle libèrerait HN2 au contact des tissus cancéreux, spécialement riches, comme tous les tissus à prolifération rapide, en phosphamidases et phosphatases. Kinosita et collaborateurs, ont rapporté une influence favorable sur les leucémies ascitogènes chez la Souris avec production de nombreuses fragmentations chromosomiques au niveau des cellules leucémiques. Des résultats favorables en clinique humaine ont, en outre, été rapportés, entre autres, par Gross et collaborateurs, par Haar et collaborateurs, par Obrecht et par Truhaut et collaborateurs, qui ont souligné que, parmi les

agents alkylants utilisables en chimiothérapie anticancéreuse, le B 518 s'individualisait par sa toxicité réduite pour le tube digestif et la moelle osseuse.

On sait que l'utilisation, dans des conditions standardisées, des méristèmes radiculaires *d'Allium sativum L.* permet de définir avec beaucoup de précision les caractéristiques d'une activité antimitotique ; il nous a donc paru intéressant de soumettre à ce test le B 518, le B 485 et le B 576 et de comparer les résultats à ceux que nous avions obtenus antérieurement, dans les mêmes conditions, avec HN2 et son dérivé oxydé à l'azote (nitromine).

Les résultats de notre étude cytologique peuvent être résumés dans le tableau suivant :

	B 518.	B 485.	B 576.
10^{-4} M......	Mort immédiate avec mitoses abortives	Mort presque immédiate avec stathmocinèses abortives	Solubilité insuffisante
5.10^{-5} M....	Mort entre 8 et 24 h avec mitoses abortives. Jusqu'à 8 h : mito-dépression et mitoses étoilées. Par retour : reprise normale de l'activité mitotique avec quelques fragmentations et cellules binucléées	Mort entre 24 et 48 h après disparition des mitoses en 5 h. Par contre, après 5 h : reprise d'activité mitotique avec quelques fragmentations	Solubilité insuffisante
$2,5.10^{-5}$ M...	Disparition des mitoses en 24 h et mort en 48 h	Disparition des mitoses en 24 h et mort en 3 jours	Mort fréquente en 3 h avec forte agglutination chromosomique
10^{-5} M......	Forte mitodépression au cours des premières heures, puis accoutumance et remontée de l'activité mitotique à la normale avec quelques fragmentations	Forte mitodépression au cours des premières heures puis accoutumance avec quelques fragmentations puis disparition des mitoses le 7ᵉ jour	Disparition des mitoses en 48 h. Par retour : reprise de l'activité mitotique sans anomalies
10^{-6} M......	Pas d'action	Quelques fragmentations chromosomiques puis mitodépression et disparition des mitoses après 5 jours	Mitodépression sans anomalies mitotiques

Les valeurs suivantes permettent de comparer les propriétés de HN2, de la nitromine et du B 518 :

	HN2.	Nitromine.	B 518
Dose minimale léthale (Rat) (mg/kg)	1,5	50	160
Concentration léthale en moins de 24 h (*Allium*)...	6.10^{-7} M	5.10^{-6} M	5.10^{-5} M
Concentration minimale chromatoclasique (*Allium*).	6.10^{-8} M	$2,5.10^{-7}$ M	10^{-5} M

Ces résultats autorisent les conclusions suivantes :

1. Le B 518 ne peut être considéré comme inactif; il exerce sur les cellules méristématiques végétales une action de même type que les « moutardes azotées » (inhibition préprophasique et fragmentation chromosomique), mais, cependant, les concentrations nécessaires sont nettement plus élevées et plus voisines des concentrations léthales.

2. Le B 485 est, par rapport au B 518, un peu moins toxique, un peu plus antimitotique et nettement plus chromatoclasique; à la concentration de 5.10^{-5} M, par exemple, les cellules méristématiques meurent entre 8 et 24 h, avec persistance de nombreuses mitoses abortives, dans le cas du B 518, tandis que le B 485 provoque la disparition de toutes les mitoses en 5 h et que la mort ne survient qu'entre 24 et 48 h. D'autre part, le B 518 n'a pas provoqué de fragmentations chromosomiques pour les concentrations inférieures à 10^{-5} M, tandis que quelques-unes se rencontrent encore à 10^{-8} M dans le cas du B 485. Le B 576 est nettement plus toxique que les deux précédents; il est un peu plus antimitotique, mais absolument dépourvu de propriétés chromatoclasiques.

3. A la concentration de 10^{-5} M, le B 518 et le B 485 montrent un phénomène très net d'accoutumance aux propriétés antimitotiques : l'index mitotique diminue brusquement et tombe à 50 % de sa valeur après 3 h de traitement, puis redevient normal en moins de 24 h; quelques fragmentations chromosomiques apparaissent alors.

La bibliographie sera donnée dans un Mémoire ultérieur.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(*Service de Chimiothérapie de l'Institut du Cancer Gustave Roussy.*)

IMMUNOLOGIE. — *Détermination photométrique des anticorps antitissulaires.* Note (*) de M. **Robert Ardry**, présentée par M. Gaston Ramon.

Il est possible de déterminer spécifiquement les anticorps antitissulaires par mesure spectrophotométrique du trouble obtenu en mêlant les immunglobulines à une solution limpide de l'antigène. Une mesure parallèle sur globulines normales permet d'éliminer la plupart des interférences qui perturbent généralement cette détermination.

La spécificité d'un antisérum antitissulaire déterminé est le plus souvent difficile à mettre en évidence. La préparation d'un antisérum par injection de l'extrait soluble d'un broyat d'organe entraîne la formation d'anticorps dirigé contre les constituants communs des tissus, si bien que les réactions de précipitation d'un antisérum sont positives avec toutes les solutions antigéniques d'organes. La mise en contact préalable de l'antisérum avec un broyat ou une poudre d'organe ([1]) peut certes, dans une certaine mesure, pallier à cet inconvénient. Mais il est également possible de faire une interprétation quantitative de la réaction antigène-anticorps et dégager comme résultats significatifs ceux qui s'écartent de valeurs moyennes normales établies par regroupement statistique des valeurs observées aussi bien sur des antisérums que sur des sérums normaux. Sur cette base fut établie la méthode à l'iode 131 ([2]), dans laquelle est mesurée l'activité fixée sur poudres d'organe après incubation à 37° de celles-ci avec les immunglobulines isolées de l'antisérum, puis marquées sans excès à l'iode 131. Simple dans son principe, cette méthode est compliquée dans son exécution par les précautions nécessaires à l'emploi des éléments radioactifs et par les nombreux lavages des poudres d'organes nécessaires à l'enlèvement de l'iode 131 non fixé.

Aussi lui avons-nous substitué la mesure de la densité optique du trouble obtenu dans la réaction antigène anticorps, mesure qui est d'ailleurs à la base des travaux de Bollag ([1]), les résultats étant exprimés par cet auteur par la plus haute dilution de l'antigène donnant encore une réaction positive.

Après avoir étudié les divers paramètres déterminants de la réaction, c'est-à-dire température, concentration, pH, force ionique, etc., étude qui sera rapportée ultérieurement de manière détaillée, nous avons finalement reconnue comme aisée, rapide, reproductible et apte à donner des résultats significatifs, la méthode suivante dont les résultats seront directement exprimés en densité optique.

Préparation de l'antigène. — L'organe est broyé grossièrement et lavé au moyen de solution de chlorure de sodium 0,15 M jusqu'à enlèvement total du sang. On effectue ensuite un broyage de quelques minutes au mixer en présence d'eau distillée. La suspension obtenue est lyophilisée de préfé-

rence après répartition en doses correspondant à 1 g d'organe frais. La lyophilisation complète l'éclatement cellulaire et favorise la conservation. Au moment du dosage, la poudre correspondant à 1 g d'organe frais sera mise en suspension dans 25 ml d'eau distillée, puis centrifugée 10 mn à 3 000 t/mn. Le surnageant est filtré et cette solution aqueuse peut être utilisée durant quelques jours sous réserve de conservation à $+ 4^o$.

Préparation des antisérums. — Ils seront préparés par les méthodes usuelles : voie intraveineuse ou voie parentérale avec adjuvant. On administrera à l'animal une dilution aqueuse extemporanée au 1/6ᵉ de l'extrait soluble dans une solution 1 M de chlorure de sodium, de la poudre d'organe lyophilisée (20 ml ClNaM pour la poudre correspondant à 10 g d'organe frais). On administrera ainsi l'extrait soluble de 500 mg d'organe frais par injection au lapin.

Au moment du dosage l'antisérum sera précipité par le sulfate d'ammonium 1,32 M (37 % de saturation) à pH 6,8, les globulines précipitées étant redissoutes dans un volume d'eau distillée égal à cinq fois le volume primitif du sérum.

Dosage. — Les antisérums seront simultanément éprouvés avec les antigènes provenant des principaux organes, la liste n'étant point exclusive.

A 2 ml de solution diluée de globulines, ajouter 0,1 ml d'eau distillée (témoin) ou 0,1 ml de chacune des solutions antigéniques. Après 40 mn d'attente, avec tolérance de 5 mn, à 20-22°, lire la densité optique du mélange à 410 mμ (au moyen d'un spectrophotomètre d'excellente sensibilité), le zéro étant réglé sur le témoin.

Lire, d'autre part, les densités optiques obtenues dans les mêmes conditions avec des globulines isolées d'un sérum normal de même espèce animale.

En déduire les différences significatives, c'est-à-dire nettement prononcées, lesquelles révèlent la présence d'anticorps spécifiques ou l'existence de réactions croisées.

Remarques. — *a.* Il convient de respecter le temps sus-indiqué, et par suite, tenir compte du temps nécessaire ultérieurement aux lectures lors de la préparation des séries de mélanges antigène-anticorps.

b. On peut également opérer directement sur l'antisérum dilué au 1/5ᵉ avec de l'eau distillée, la confrontation étant faite avec du sérum normal dilué pareillement. La méthode est cependant moins sensible lorsque l'antisérum est pauvre en anticorps; nous avons noté, dans ce cas, un affaiblissement de la réaction qui est de règle pour la majorité des antigènes utilisés.

Résultats. — L'élévation de la densité optique résulte de cinq causes principales :

1° la densité optique propre de la solution antigénique ajoutée;

2° la présence normale d'une teneur moyenne constante d'anticorps antitissulaires dans les sérums.

Ces deux facteurs sont éliminés par la double lecture décrite précédemment :

3° la présence d'anticorps spécifique de l'antigène préparant;

4° la présence d'anticorps provoquant des réactions croisées avec d'autres antigènes, et dont l'étude par précipitation en gélose ([3]) confirme la similitude des motifs antigéniques déterminants appartenant aux constituants des organes considérés;

5° la présence discrète mais décelable, d'anticorps propres à l'animal immunisé quelle que soit la nature de l'immunisation. Ces derniers paraissent refléter le plus généralement un métabolisme accru de l'animal au cours de la période d'immunisation.

Les augmentations de densité optique dues aux réactions spécifiques et croisées, et que nous avons constatées au cours de nos essais, sont particulièrement nettes. Leur intensité est fonction de la richesse en anticorps. La méthode peut, en outre, s'appliquer à la mise en évidence systématique d'autoanticorps antitissulaires dans les sérums humains pathologiques.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

([1]) W. Bollag, *Experientia*, 12, 1956, p. 210.

([2]) M. Perrault, F. Kirsch, M. Robilliart et R. Ardry, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 905-918.

([3]) Thu Nguyentrong et R. Ardry, *Ann. Biol. Clin.*, 17, 1959, p. 619-625.

MÉDECINE. — *Étude de l'excrétion urinaire de certains métabolites du tryptophane chez les enfants mongoliens.* Note de MM. **Henri Jérôme, Jérôme Lejeune** et **Raymond Turpin**, présentée par M. Léon Binet.

Une diminution de l'excrétion urinaire de l'acide 5-hydroxy-indol-acétique, de l'acide indol-acétique et de l'acide xanthurénique est rapportée chez 15 mongoliens. Les rapports de cette observation avec la trisomie 21 sont discutés.

La recherche des retentissements biochimiques possibles de la trisomie mongolienne (Lejeune, Gautier, Turpin) (1) nous a conduits à étudier le métabolisme des acides aminés chez ces malades. En particulier, nous avons comparé chez des enfants normaux et des enfants mongoliens l'excrétion urinaire de certains métabolites du tryptophane :

— Acide 5-hydroxy-indol-acétique (5 H. I. A.) par la méthode d'Udenfriend et coll. (2).

— Acide indol-acétique (I. A.), par la méthode de Weissbach et coll. (3).

— Cynurénine par la méthode de Tompsett (4).

— Le dosage de l'acide xanthurénique a été effectué par une modification personnelle de la méthode à l'alun de fer (5), (6), (7), qui sera exposée dans une publication détaillée.

Tous les résultats exposés dans le tableau sont exprimés en microgrammes par kilogramme de poids et par heure. Pour les trois séries de dosages, les enfants mongoliens et les enfants témoins, d'âge et de poids comparables, ont été hospitalisés et soumis aux mêmes conditions de régime.

Il ressort de ces nombres que l'excrétion du 5 H. I. A. et de l'I. A. est moins élevée chez les mongoliens que chez les témoins. Cette constatation est faite dans chacune des trois séries et l'analyse globale des résultats révèle des différences très significatives. On n'observe pas de différence dans l'excrétion de la cynurénine. Par contre, les mongoliens excrètent moins d'acide xanthurénique que les témoins. Il faut remarquer qu'après surcharge modérée en tryptophane l'excrétion du 5 H. I. A., de l'I. A. et de l'acide xanthurénique s'élève dans les mêmes proportions chez les mongoliens et chez les témoins; l'élimination chez les mongoliens étant dans tous les cas significativement inférieure à celle des témoins. L'excrétion de la cynurénine s'élève également et reste comparable chez les mongoliens et chez les témoins. La régularité du phénomène, avant et après surcharge, suggère une modification du métabolisme du tryptophane chez les enfants mongoliens. Des travaux en cours sont cependant destinés à exclure la possibilité d'un trouble lié aux fonctions intestinale ou rénale.

Il est intéressant de rapprocher ces résultats des observations faites dans l'idiotie phényl-pyruvique. En effet, Pare, Sandler et Stacey (8) ont observé

Excrétion urinaire des métabolites du tryptophane chez les enfants mongoliens et les enfants témoins, avant et après surcharge en tryptophane.

Dosage.	Tryptophane.	Série I. M = 7.	t	Série I. T = 8.	Série II. M = 4.	t	Série II. T = 4.	Série III. M = 4.	t	Série III. T = 4.	Total. M = 15.	t	Total. T = 16.
5 H.I.A.	Avant...	1,76 ± 0,31	t = 1,6	2,34 ± 0,24	1,14 ± 0,44	t = 2,2	3,36 ± 0,89	2,34 ± 0,23	t = 4,4 **	5,29 ± 0,63	1,75 ± 0,22	t = 3,3 **	3,33 ± 0,41
		t = 2,2 *		t = 1,5	t = 2,2		t = 0,6	t = 1,6		t = 2,6 *	t = 3,2 **		t = 1,7
	Après...	2,73 ± 0,33	t = 0,8	3,34 ± 0,97	2,39 ± 0,38	t = 2,4	4,02 ± 0,57	2,89 ± 0,25	t = 7,0 ***	7,60 ± 0,62	2,68 ± 0,19	t = 3,0 **	4,57 ± 0,58
I.A.	Avant...	8,39 ± 1,72	t = 1,7	17,43 ± 4,81	8,87 ± 4,47	t = 0,4	11,27 ± 3,88	10,18 ± 2,06	t = 1,8	35,17 ± 13,82	9,00 ± 1,42	t = 2,3 *	20,32 ± 4,58
		t = 1,6		t = 1,9	t = 0,8		t = 1,5	t = 1,0		t = 0,6	t = 2,0		t = 1,7
	Après...	14,92 ± 3,76	t = 2,6 *	29,23 ± 4,08	15,37 ± 6,28	t = 0,6	20,06 ± 4,17	12,62 ± 1,15	t = 2,4	47,28 ± 14,38	14,42 ± 2,29	t = 3,2 **	31,45 ± 4,65
Cynurénine.	Avant...	– –		– –	1,71 ± 0,46	t = 1,5	0,96 ± 0,15	2,40 ± 0,20	t = 1,0	3,37 ± 0,94	2,05 ± 0,19	t = 0,1	2,17 ± 0,45
					t = 1,9		t = 3,8 **	t = 6,4 ***		t = 2,0	t = 2,7 *		t = 2,5 *
	Après...	– –		– –	9,81 ± 4,14	t = 0,8	6,36 ± 1,42	7,45 ± 0,76	t = 1,4	16,22 ± 6,41	8,63 ± 1,75	t = 1,1	11,29 ± 2,52
Ac. xanthu-rénique.	Avant...	– –		– –	– –		– –	2,30 ± 0,74	t = 1,9	4,71 ± 1,0	– –		– –
								t = 3,2 *		t = 2,7 *			
	Après...	– –		– –	– –		– –	5,31 ± 0,52	t = 2,7 *	8,64 ± 1,07	– –		– –

Les résultats sont exprimés en moyenne ± l'erreur standard sur la moyenne.

t = test de Student.

* $P < 0{,}05$; ** $P < 0{,}01$; *** $P < 0{,}001$.

dans cette maladie une diminution de l'excrétion du 5 H. I. A., qui dépendrait de l'inhibition de la 5-hydroxytryptophane-décarboxylase par les dérivés cétoniques de la phénylalanine accumulés chez ces malades. Par contre, l'excrétion de l'I. A. serait augmentée dans cette affection (Armstrong et Robinson) ([9]).

La diminution concomittante de l'I. A. chez les mongoliens montre que le trouble ne se situe pas uniquement au niveau de la voie conduisant au 5 H. I. A., et la diminution associée de l'acide xanthurénique suggère une accélération de la voie principale passant par la cynurénine et l'hydroxycynurénine. Cette accélération pourrait être commandée par un surdosage enzymatique résultant de la trisomie 21 et entraînerait un déficit de la voie conduisant à la sérotonine.

Pour préciser le mécanisme de cette anomalie et tenter de pallier ses conséquences, nous étudions la chaîne métabolique de la cynérunine et, par administration de 5-hydroxytryptophane, celle de la sérotonine ([10]).

EXPLICATION DU TABLEAU.

Série I : 8 garçons témoins et 5 garçons et 2 filles mongoliens.

Premier jour : urines prélevées de 7 h à 15 h. Deuxième jour : protocole identique avec administration du tryptophane à 7 h.

Série II : 4 filles témoins et 4 mongoliennes.

Premier jour : urines prélevées de 19 h à 7 h puis de 9 h à 12 h et de 12 h à 15 h, avec administration du tryptophane à 9 h. Deuxième jour : protocole identique. Pour chaque sujet on utilise la moyenne des deux dosages analogues avant tryptophane et la moyenne des quatre dosages après tryptophane.

Série III : 4 garçons témoins et 4 mongoliens.

Premier jour : urines prélevées de 19 h à 7 h et de 7 h à 15 h. Deuxième jour : protocole identique avec administration du tryptophane à 7 h. Pour chaque sujet on utilise la moyenne de trois dosages avant tryptophane.

Le L-(—)-tryptophane est administré per os à raison de 30 mg par kilogramme de poids du sujet.

(1) J. LEJEUNE, M. GAUTIER et R. TURPIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 602.

(2) S. UDENFRIEND, E. TITUS et H. WEISSBACH, *J. Biol. Chem.*, 216, 1955, p. 499.

(3) H. WEISSBACH, W. KING, A. SJOERDSMA et S. UDENFRIEND, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 81.

(4) S. L. TOMPSETT, *Clin. Chim. Acta*, 4, 1959, p. 411.

(5) C. C. PORTER, I. CLARK et R. H. SILBER, *J. Biol. Chem.*, 167, 1947, p. 573.

(6) H. STIX GLAZER, J. F. MUELLER, C. THOMPSON, V. R. HAWKINS et R. W. VILTER, *Arch. Biochem. Biophys.*, 33, 1951, p. 243.

(7) O. A. BESSEY, D. J. D. ADAM et A. E. HANSEN, *Pediatrics*, 20, 1957, p. 33.

(8) C. M. B. PARE, M. SANDLER et R. S. STACEY, *Arch. Dis. Childhood*, 34, 1959, p. 422.

(9) M. D. ARMSTRONG et K. S. ROBINSON, *Arch. Biochem. Biophys.*, 52, 1954, p. 287.

(10) Le Docteur Jacques Lafourcade a contrôlé l'exécution du protocole expérimental pendant l'hospitalisation des sujets. Les dosages ont été exécutés par Mlle Martine Sueur et Mlle Françoise Michaud. Le travail a été réalisé avec l'aide partielle de l'Institut National d'Hygiène et du C. E. A. (Contrat n° 3254).

(*Institut de Progénèse,*
15, *rue de l'École de Médecine, Paris,* 6e.)

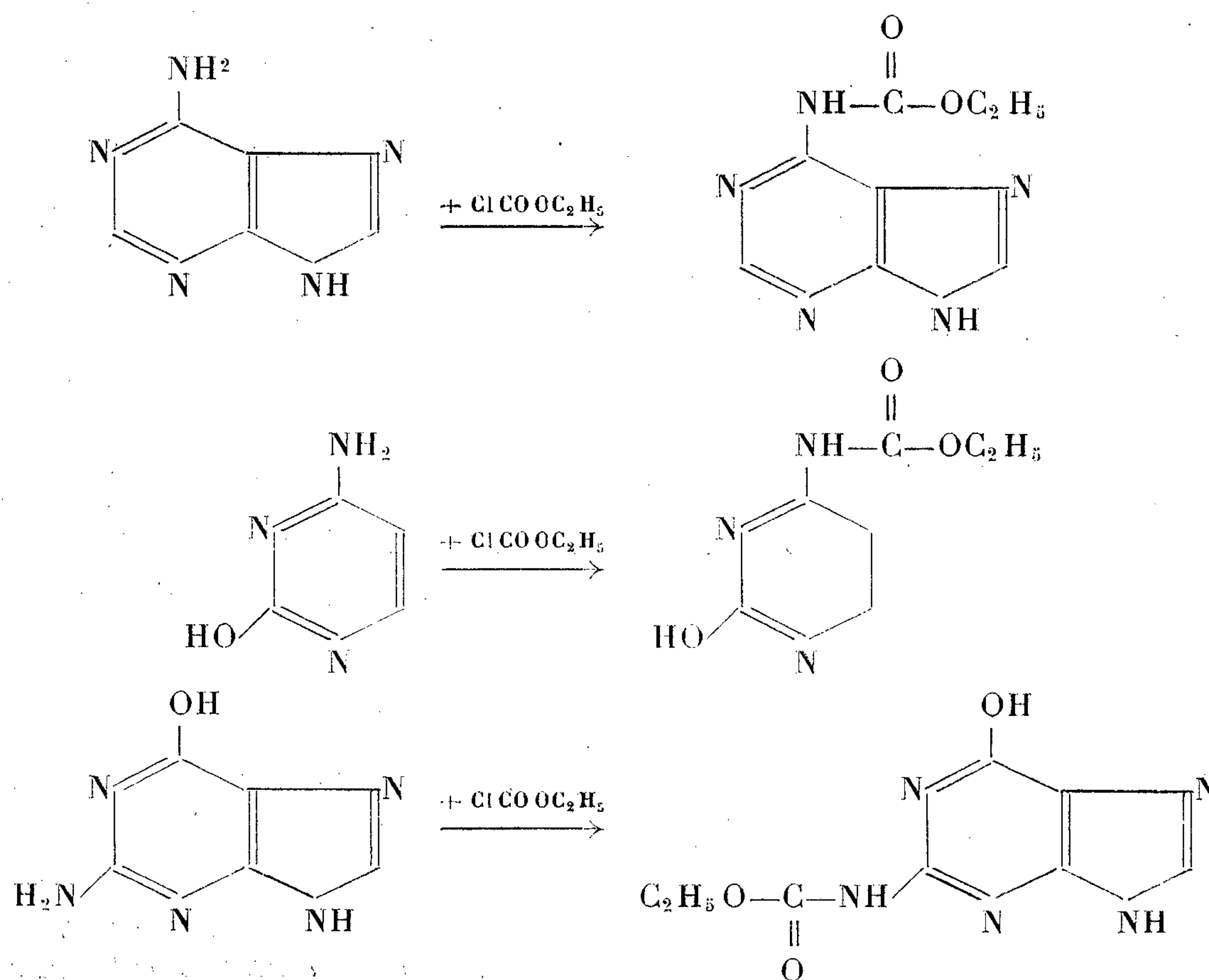
MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Effet sur la leucémie* L 1210 *de la Souris d'un anti-acide nucléique obtenu à partir de l'acide nucléique isolé de cette même leucémie.* Note (*) de MM. **Tran Ba Loc** et **Jean Bernard**, présentée par M. Léon Binet.

Il a été montré que l'anti-acide nucléique obtenu par création d'une fonction carboxy-éthyle sur les bases puriques et pyrimidiques des acides nucléiques isolés des cellules leucémiques L 1210 de la Souris a une activité notable sur cette même leucémie.

Les divers antimétabolites actuellement connus agissent à la fois sur la biosynthèse de l'acide nucléique de la cellule normale et celle de la cellule cancéreuse et cette dernière est particulièrement touchée par le fait que sa croissance est particulièrement accélérée. Mais le processus n'est pas spécifique, ce qui fait qu'une toxicité générale plus ou moins marquée, due à l'atteinte parallèle des cellules normales, se manifeste tôt ou tard chez les sujets traités. Ainsi, nous avons déjà essayé de rendre spécifique une substance chimiothérapique en la combinant avec des γ-globulines de sérum immun ou une hormone protéique (1), (2).

Dans le présent travail, nous utilisons un anti-acide nucléique obtenu par la transformation chimique d'un acide nucléique propre d'une tumeur pour agir sur les cellules de cette même tumeur. L'acide nucléique ainsi transformé en anti-acide nucléique doit s'intégrer spécifiquement dans les cellules tumorales.

Il agit directement en antagoniste des acides nucléiques propres des tumeurs. Nous avons fait agir dans ce but le chloroformiate d'éthyle sur



l'acide nucléique isolé des cellules de la leucémie L 1210. Le chloroformiate d'éthyle réagit sur les bases pyrimidiques ou puriques porteurs de fonctions NH_2 libres pour donner la fonction uréthane correspondante (formules).

L'acide nucléique ainsi transformé chimiquement a été utilisé pour l'essai chimiothérapique suivant à la dose de 200 mg/kg.

Matériel et méthodes. — La leucémie L 1210 utilisée est à son 565e passage sur Souris de la lignée DBA_2.

Les cellules leucémiques sont recueillies au 6e jour de transplantation et sont broyées à l'homogénéiseur « Turrax ».

L'extraction de l'acide nucléique a été faite par la méthode de Mirsky et Pollister ([3]). On fait agir sur l'acide nucléique isolé et purifié le chloroformiate d'éthyle en excès à une basse température.

30 souris DBA_2 ont reçu 2 millions de cellules leucémiques. Le lendemain de l'inoculation, elles ont reçu un des traitements suivants :

1° groupe A : Rien;

2° groupe B : A-méthoptérine à la dose de 20 mg/kg;

3° groupe C : Anti-acide nucléique à la dose de 200 mg/kg.

Nous avons étudié la survie des animaux des différents groupes. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

	5e j.	6e j.	7e j.	8e j.	9e j.	10e j.	11e j.	12e j.	13e j.	14e j.	15e j.
Groupe A.......	10	9	0	–	–	–	–	–	–	–	–
» B.......	10	10	10	10	8	5	0	–	–	–	–
» C.......	10	10	9	9	9	9	8	7	5	5	0

L'anti-acide nucléique obtenu par création d'une fonction carboxy-éthyle sur les fonctions amines des bases pyrimidiques et puriques s'est donc montré efficace sur la leucémie L 1210 isogreffée à des Souris DBA_2, comparativement avec des Souris témoins non traitées et celles traitées par l'A-méthoptérine à la dose de 20 mg/kg.

Ces résultats préliminaires ouvrent une voie nouvelle de thérapeutique applicable aux tumeurs malignes comme aux bactéries et virus. Elle consiste à transformer les acides nucléiques isolés de ces agents pathogènes en anti-acide nucléiques qui sont susceptibles d'agir spécifiquement sur ces mêmes agents pathogènes en s'intégrant directement dans leur métabolisme cellulaire.

D'autres fonctions chimiques peuvent être créées sur l'acide nucléique. De même, il est possible de combiner chimiquement une substance chimiothérapique sur l'acide nucléique ou nucléoprotéines. Ces dernières possibilités sont en cours d'étude.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) G. MATHÉ, TRAN BA LOC et J. BERNARD, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1626.

(2) TRAN BA LOC, *Thèse de doctorat ès sciences*, 1959. Paris

(3) A. E. MIRSKY et A. W. POLLISTER, *J. Gen. Physiol.*, 30, 1946, p. 117.

(Centre de recherches sur les leucémies et les maladies du sang, Hôpital Saint-Louis, Paris.)

CANCÉROLOGIE. — *Mise en évidence de différents degrés de malignité de souches cellulaires de Souris en culture d'organes embryonnaires de Poulet.* Note de MM. **Étienne Wolff, Georges Barski** et Mme **Émilienne Wolff**, transmise par M. Robert Courrier.

Des souches cellulaires, dérivées de fibroblastes de Souris, et ayant manifesté après des cultures prolongées différents degrés de malignité, ont été associées à des organes embryonnaires (mesonephros) de Poulet, cultivés *in vitro*. Leur degré d'adaptation à ce milieu vivant, leur pouvoir de multiplication et de pénétration dans les tissus embryonnaires permettent de retrouver, en l'absence de toute réaction d'immunité, une gradation de malignité correspondant à celle qu'on constate sur l'animal vivant.

La technique de culture organotypique mise au point par Ét. Wolff et ses collaborateurs a été appliquée au problème de la prolifération de cellules cancéreuses dans les conditions suivantes. Ét. Wolff, en collaboration avec N. Schneider et Ém. Wolff (1956-1959) ([1]), a montré que des fragments de cancer de Souris ou des cellules cancéreuses humaines cultivées *in vitro* pouvaient se multiplier sur des organes de Poulet, particulièrement sur des mésonephros. Les milieux sur lesquels on cultive ces explants favorisent la culture organotypique, non la culture histiotypique. Ainsi, les cellules cancéreuses ne trouvent pas directement dans le milieu de culture les conditions favorables à leur développement. Explantées seules, elles périclitent rapidement. Par contre, mises en contact avec des fragments d'organe embryonnaire, elles prolifèrent activement, envahissent les tissus de l'organe, à commencer par le tissu conjonctif. Par ailleurs, les cellules saines de la Souris adulte, qui sont incluses dans les fragments de tumeurs, ou qui sont prélevées sur un organe sain, ne montrent pas d'affinités spéciales pour les organes embryonnaires, et ne les colonisent pas. Elles s'éliminent rapidement, laissant les cellules cancéreuses seules envahir l'organe (1956) ([2]).

D'autre part, nous sommes partis du fait que des cellules peuvent subir la cancérisation en culture et présenter par la suite une malignité variable pour l'animal. On peut suivre ce phénomène si l'on dispose parallèlement d'une souche de départ n'ayant pas la faculté de produire des tumeurs, et de souches dérivées présentant cette faculté. Cette possibilité nous a paru particulièrement favorable à la vérification de notre hypothèse, suivant laquelle les cellules normales et les cellules cancéreuses ont un comportement essentiellement différent vis-à-vis de la culture d'organe.

Dans cette intention, nous nous sommes adressés à certaines souches cellulaires développées par Sanford, Likely et Earle ([3]). Elles sont toutes originaires du tissu sous-cutané normal de la souris C 3 H; mais, à la suite de cultures prolongées *in vitro*, elles possèdent, à des degrés divers, la faculté de produire des tumeurs.

Ainsi nous avons disposé d'un clone NCTC n° 2472, hautement cancéreux d'emblée, que nous désignerons plus brièvement par N 1; du clone NCTC n° 2555 ([3]), ne donnant de tumeurs que très exceptionnellement, et que nous appelons ici N 2; enfin de deux souches dérivées de tumeurs, qui ont été obtenues par l'un de nous ([3]), à la suite d'inoculations massives de la souche N 2 à des Souris C 3 H, et après un temps de latence très long (70 et 105 jours). Ces deux souches seront désignées ici par les symboles N2T′ et N 2 T *bis*. Les résultats d'une étude comparative plus détaillée des caractères de ces souches dérivées seront donnés ailleurs (Barski et coll.) ([4]). Nous les évoquons brièvement ici.

Les souches N 2 T′ et N 2 T *bis* donnent des tumeurs, d'une malignité incontestable, bien que d'évolution relativement lente, dans la proportion de 87 et 51 % respectivement. Le karyotype de ces souches est peu modifié par rapport à la souche initiale N 2. Toutefois, leurs cellules montrent parfois à l'examen, au contraste de phase et en microcinématographie, un cytoplasme très mobile et souvent ramifié. Ces caractères, qui éloignent ces souches de la souche originelle N 2, sont au contraire constants dans la souche N 1, hautement cancéreuse. D'autre part, les cellules N 2 T′ et N 2 T *bis* montrent, lorsqu'on les greffe sur la membrane chorio-allantoïdienne de l'embryon de Poulet, une gradation de malignité, correspondant à celle qu'on constate sur l'animal ([4]).

De quelle manière ces différentes souches vont-elles se comporter, associées à une culture organotypique, c'est-à-dire dans un système où les réactions de défense, notamment les réactions immunologiques, sont entièrement éliminées ?

Résultats. — Les cellules de ces différentes souches ont été ensemencées sur des fragments de mésonéphros de Poulet de 9 jours, explantés suivant la technique standard sur des milieux gélosés contenant 8 vol de gélose physiologique, 3 vol de liquide de Tyrode, 2 vol d'extrait d'embryon dilué, 2 vol de sérum de cheval, 1 goutte de pénicilline retard.

1. La souche hautement cancéreuse N 1 s'est révélée envahissante dès la première association. Les cellules tumorales forment un épais cortex adhérant à l'organe; d'autre part, elles pénètrent entre les tissus en cordons denses, ou en se dispersant. On observe de nombreuses mitoses. Les mêmes caractères sont encore observés au cours de plusieurs repiquages, 3 en moyenne, parfois jusqu'au 5e passage. Après ce stade, les cellules tumorales se raréfient et finissent par disparaître. Durée de la survie au cours des repiquages : 20 à 36 jours.

2. La souche N 2 s'adapte mal à ces conditions de culture. Tout au plus trouve-t-on, après la première association, une auréole de cellules peu adhérentes autour des explants de mesonephros. Elles ne pénètrent pas dans l'organe. Les noyaux de ces cellules sont altérés dès la première culture. On n'observe pas de mitoses, et toutes les cellules de Souris sont

définitivement éliminées au cours du premier repiquage. La durée de survie est au maximum de 4 à 7 jours.

3. La souche N 2 T′ présente en culture des caractères intermédiaires entre N 1 et N 2, mais plus proches de N 2. Les cellules forment autour des explants de mesonephros un cortex épais, elles pénètrent parfois dans la masse de l'organe, mais elles montrent alors des caractères de souffrance. Les mitoses sont très rares. Dès le premier repiquage, la colonisation est très faible, on n'observe pas de mitoses. La culture s'éteint au cours du premier ou du deuxième repiquage. Durée de la survie : de 6 à 12 jours.

4. La souche N 2 T *bis* a une évolution dans l'ensemble meilleure que N 2 T′, mais moins bonne que N 1. Les cellules forment un cortex important autour de l'organe, elles pénètrent parfois dans les tissus, où elles forment d'importantes traînées. Elles continuent à prospérer au cours du premier repiquage, mais elles se raréfient et tendent à s'éliminer au cours du deuxième repiquage. Durée de la survie et de la prolifération : 12 à 15 jours.

Nous pouvons conclure qu'une souche cancéreuse ayant un pouvoir de prolifération très important chez l'animal, telle que N 1, se multiplie activement au cours de plusieurs passages au contact d'explants de mesonephros de Poulet. Une souche de fibroblastes N 2 ne donnant habituellement pas de tumeurs cancéreuses, ne s'adapte pas à ces conditions et périclite rapidement. Des souches tumorales d'origine plus récente, ou douées d'un pouvoir et d'une rapidité moindres d'invasion, ont un comportement intermédiaire entre la souche hautement cancéreuse N 1 et la souche N 2. Ainsi il s'avère possible de retrouver, en dehors de l'organisme animal, par la méthode de culture sur organes embryonnaires de Poulet, la hiérarchie de propriétés cancéreuses de souches cellulaires de Souris.

(1) Et. Wolff, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1537; Et. Wolff et N. Schneider, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 46, 1957, p. 173; Et. Wolff et Em. Wolff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1116 et *Rev. Fr. Et. Clin. et Biol.*, 3, 1958, p. 945.

(2) Et. Wolff, *Bruxelles médic.*, 36, 1956, p. 2235.

(3) K. K. Sanford, G. D. Likely et W. R. Earle, *J. Nat. Cancer Inst.*, 15, 1954, p. 215-237.

(4) G. Barski, J. L. Biedler et Fr. Cornefert, 1960 (sous presse).

(5) Les Docteurs K. Sanford et W. Earle ont mis à notre disposition ces deux clones cellulaires.

(*Laboratoire d'Embryologie Expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S. et Laboratoire de Culture de tissus et de Virologie de l'Institut Gustave Roussy, à Villejuif, Seine.*)

PATHOLOGIE ANIMALE. — *Sur l'existence de tumeurs hépatiques primitives chez la Truite arc-en-ciel* (Salmo irideus). Note (*) de MM. **Pierre Besse**, **Jean Levaditi**, **Richard Vibert** et Mme **Olga Nazimoff**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Des tumeurs hépatiques primitives ont pu être observées chez les truites arc-en-ciel de divers élevages français, apparaissant chez des géniteurs âgés de trois ans ou plus. Leur aspect histopathologique a été sensiblement le même dans les neuf cas étudiés au laboratoire.

A notre connaissance, malgré des recherches nombreuses, l'existence de tumeurs primitives du foie n'a pas encore été signalée chez les Poissons (1). Peyron a cependant examiné de nombreuses tumeurs prélevées sur des morues du Groenland et avec Thomas (2) il a fait, après Gaylord (3) et Jaboulay, une étude approfondie des tumeurs du corps thyroïde chez les Salmonidés.

La Station centrale d'Hydrobiologie appliquée (Administration des Eaux et Forêts) nous a donné la possibilité de constater depuis 1956, dans divers élevages de truites, de régions de France très éloignées les unes des autres, des tumeurs toujours localisées au foie et qui deviennent kystiques à la longue. Ces tumeurs peuvent se compliquer d'ascite et commencent à apparaître à l'âge de la reproduction.

A l'autopsie d'une cinquantaine de sujets il n'a, en aucun cas, été observé de tumeur hors de la région gastro-hépatique. Les autres organes de l'abdomen, ou les zones ostéo-musculaires, sont toujours demeurés intacts.

La première des neuf observations, contrôlée au microscope dès janvier 1956, se rapportait à un géniteur femelle provenant de la région de Guingamp (Côtes-du-Nord). A l'autopsie, seul le foie était volumineux et bosselé, avec des zones hémorragiques et de multiples points de nécrose. Deux autres truites, porteuses de « tumeurs hépatiques », furent examinées en novembre 1956, trois autres en janvier et mars 1957, la dernière en janvier 1959; toutes provenaient d'une même lignée de truites de la Pisciculture domaniale de Lees Athas (Basses-Pyrénées). Deux truites enfin venaient : l'une de la Pisciculture Domaniale de Cauterets (vieux géniteur, parmi 30 déjà morts également de tumeur hépatique) et la dernière de la rivière du Rhoin, près de Beaune (Côte-d'Or) (sujet de même âge déversé comme « truite portion » par un pisciculteur privé).

L'*étude histologique* révèle dans le tissu hépatique l'existence de multiples plages ou nodules, de prolifération cellulaireé pithéliale. Certaines plages sont adénomateuses, d'autres ont une architecture désorganisée de type trabéculaire ou trabéculo-papillaire avec des cavités kytstiques Leurs cellules sont pratiquement identiques aux cellules hépatiques

normales. Les particularités histologiques et le comportement de ces tumeurs font l'objet d'une prochaine publication.

Étude expérimentale. — Elle comporte deux tentatives de greffe et deux fécondations entre sujets malades.

Tentativss de greffe. — La première à été faite en février 1957, à partir d'une des truites de Lees Athas, à six truites arc-en-ciel de deux ans qui ont reçu chacune un fragment de tumeur par voie intrapéritonéale. Trois sont mortes un mois plus tard de furonculose. Sur deux d'entre elles, on voyait encore le greffon accolé à la paroi abdominale, sur la troisième, absence de greffon. A l'examen, les greffons tumoraux étaient par place en survie, aucune extension n'était visible, les foies étaient normaux. Les trois truites restantes sont mortes pendant la période des vacances; aucune prolifération tumorale n'a pu être constatée.

La seconde série de greffes fut faite à Biarritz à partir de la truite sacrifiée en janvier 1959.

Les 12 jeunes truites arc-en-ciel greffées par voie péritonéale sont encore bien portantes dans l'aquarium où elles sont élevées avec d'autres truites non greffées. L'absence de toute anomalie dans leur croissance depuis 18 mois nous fait douter d'un résultat favorable. Une des truites non greffées est morte d'hépatite nécrosante contrôlée histologiquement sans rapport avec l'essai en cours.

Fécondation entre sujets atteints de tumeurs. — La lignée de la Pisciculture de Lees Athas dans laquelle ont été observées ces tumeurs hépatiques donne chaque année, par cette affection des pertes qui peuvent se chiffrer à 15 % des reproducteurs (3 ans et plus) alors que chez les jeunes sujets (2 ans et moins) les pertes provoquées par cette maladie sont pratiquement nulles.

En janvier et février 1957, deux fécondations entre sujets malades furent tentées. La première ponte devait seule donner des alevins peu nombreux qui se sont comportés de la même façon que ceux issus de sujets apparemment sains. Pas de trace de tumeurs jusqu'en novembre 1959, quelques pertes ensuite, toujours par tumeur hépatique, comme c'est le cas pour les autres animaux de cette même lignée.

C'est pourquoi nous nous limitons ici à affirmer l'existence de tumeurs primitives du foie chez des truites arc-en-ciel de divers élevages de France, tumeurs qui semblent avoir augmenté de fréquence dans ces dernières années.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) J. JOHNSTONE, *Cancer Review*, 3, 1928, p. 111; W. CRAMER, *ibid.*, 7, 1932, p. 241.

(2) A. PEYRON et L. THOMAS, *Bull. Ass. franç. du Cancer*, 19, 1930, p. 795.

(3) H. GAYLORD et M. MARSH, *Reports State Ins. Malign. Dis.*, 1914; *J. Canc. Res.*, 1, n° 2, 1916.

La séance est levée à 15 h 40 m.

L. B.

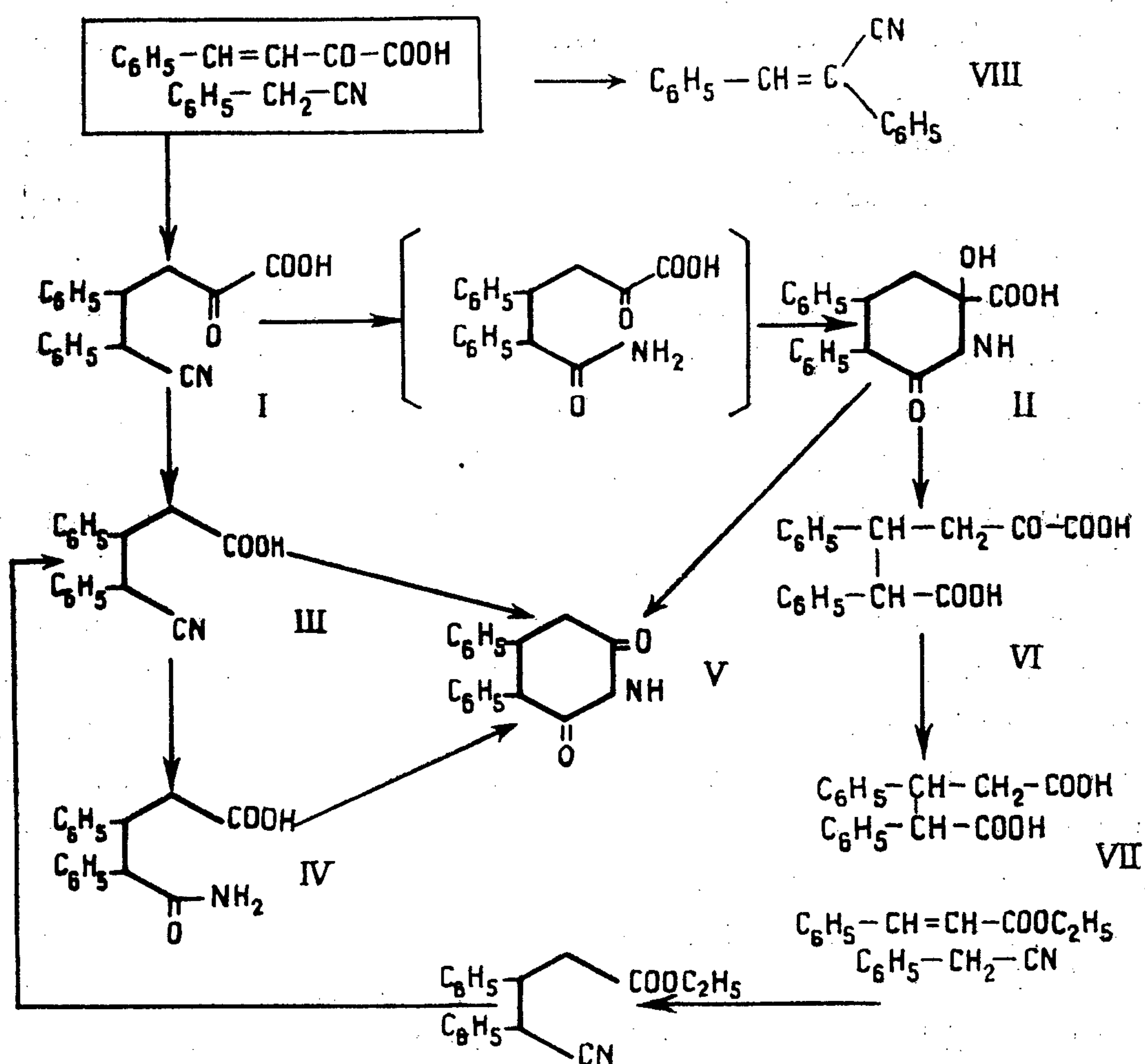
ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 8 juin 1960.)

Note présentée le 23 mai 1960, de MM. *Paul Cordier* et *Louis Jung*, Étude de la réactivité de l'acide benzalpyruvique vis-à-vis du cyanure de benzyle :

Page 3850, à la formule chimique imprimée doit être substituée la formule ci-dessous plus complète :



BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1960.
(*Suite*).

Extraits des *C. R. S. de la Société géologique de France*. N° 7, 1928 : *Note préliminaire sur la géologie des environs d'Arbas, Haute-Garonne*, par MARCEL ROUBAULT. N° 11, 1928 : *Au sujet de l'âge des ophites et du métamorphisme des terrains secondaires dans les Pyrénées de la Haute-Garonne et de l'Ariège*, par MARCEL ROUBAULT. N° 15, 1932 : *Sur la géologie du Massif des Ouled Attia (Petite Kabylie, Algérie)*, par MARCEL ROUBAULT. N° 11, 1933 : *Sur les relations des schistes métamorphiques avec la série secondaire dans le Massif du Moul ed Demamène (Petite Kabylie)*, par G. BÉTIER, MARCEL ROUBAULT. N° 15, 1933 : *Sur la géologie du pays des Beni-Toufout (Petite Kabylie)*, par MARCEL ROUBAULT. N° 4, 1934 : *Première contribution à l'étude des anomalies de la pesanteur dans le Nord du département de Constantine; essai d'interprétation géologique*, par J. LAGRULA, MARCEL ROUBAULT. N° 15, 1934 : *Sur l'âge des éruptions acides tertiaires de la Kabylie de Collo (Département de Constantine)*, par MARCEL ROUBAULT. N° 7, 1936 : *Sur la présence d'Amphibolites dans le massif des Beni-Ferguen, Kabylie de Collo (Algérie)*, par MARCEL ROUBAULT. N° 12, 1936 : *Sur le granite de l'Oued Tifrit, à l'Est de Saïda*, par G. BÉTIER, MARCEL ROUBAULT et *Sur la découverte d'une molaire d'éléphant d'Afrique au Nord-Ouest d'Oued el Aneb (Massif de l'Edough, Algérie)*, par L. JOLEAUD, MARCEL ROUBAULT. N° 12, 1937 : *Nouvelles observations sur le Djebel Filfila*, par MARCEL ROUBAULT. Mars 1938 : *Deux observations sur le lacis d'apparence filonienne dans les roches de contact du granite de Flamanville*, par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT. Mars 1939 : *Influences de catalyseurs et de l'eau en particulier sur les vitesses de réaction entre solides*, par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT. Mai 1945 : *A propos de la Note de M. Lapadu-Hargues sur les schistes cristallins*, par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT. Mars 1947 : *A propos de l'intervention de M. Paul Fallot*, par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT. Décembre 1947 : *Sur l'existence d'une minéralisation postriasique à Rosclend (Savoie)*, par MARCEL ROUBAULT, CLAUDE BORDET. Paris, 16 extraits, 25 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société géologique de France*, 5ᵉ série, t. VIII, 1938 : *Observations sur les filonnets du magmatic stoping de Saint-Jean-du-Doigt (Bretagne)*, par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT; t. XI, 1941 : *Observation d'un front de métamorphisme régional*, par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT; t. XV, 1945 : *Observations de métamorphisme du Trias dans les Alpes autochtones au lac de La Girotte (Savoie)*, par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT; t. XVI, 1946 : *Y a-t-il coupure ou continuité entre le dynamométamorphisme et le métamorphisme régional ? A propos d'observations près du glacier de Tré-la-Tête*, par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT; t. XIX, 1949 : *Applications d'études récentes sur les diffusions d'ions et la constitution*

des minéraux à l'interprétation de faits géologiques, par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT; t. XIX, 1949 : *De critères permettant de déterminer le mode de formation des filons à bords parallèles : injection ou remplacement*, par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT; 6e série, t. I, 1951 : *Réflexions et discussions à la suite des récents travaux sur les feldspaths*, par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT; t. II, 1952 : *Deux applications de critères géométriques à la détermination du mode de genèse de filons de pegmatite*, par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT, Paris, 8 fasc. 25 cm.

Au sujet du lias d'Herran (Haute-Garonne) et de Balaguères (Ariège). Observations aux remarques de M. C. Dubar, par MARCEL ROUBAULT. Mâcon, Protat frères, 1928; 1 feuille 25 cm.

Sur la géologie profonde du nord du département de Constantine, par MARCEL ROUBAULT. Paris, Secrétariat de l'Association française pour l'avancement des sciences, 1934; 1 fasc. 25 cm.

Gouvernement général de l'Algérie. *Bulletin du service de la carte géologique de l'Algérie*, 2e série. *Descriptions générales*, n° 10. *La Kabylie de Collo. Étude géologique*, par MARCEL ROUBAULT. Thèse. Alger, 1934; 1 vol. 25 cm.

Id. 5e série. *Pétrographie*, n° 1. *Les réactions à l'état solide et la géologie*, par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT. Alger, La Typo-litho et Jules Carbonel réunis, 1937; 1 vol. 25 cm.

Id. 5e série. *Pétrographie*, n° 4 : *Le granite et les réactions à l'état solide*, par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT. Alger, la Typo-litho et Jules Carbonel réunis, 1939; 1 vol. 25 cm.

L'emploi du microscope polarisant. Caractères optiques des minéraux des roches taillés en lames minces. Leur détermination, par LÉON BERTRAND, MARCEL ROUBAULT. Paris, J. Lamarre, 1936; 1 fasc. 20,5 cm.

Quelques observations sur le spilite de Montvernier (Savoie), par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT. Toulouse, Les frères Douladoure, 1941; 1 fasc. 25 cm.

Trésors méconnus. Les mines de l'Empire français, par MARCEL ROUBAULT. Paris, Éditions Marco, s. d.; 1 fasc. 26 cm.

L'École nationale supérieure de géologie appliquée et de prospection minière de l'Université de Nancy, par MARCEL ROUBAULT, in *Avenirs*. Nos 99-10 : *Les carrières du Pétrole*; 1 extrait s. d.; 27 cm.

Extraits de la Revue scientifique, n° 3 208 de mai 1942, fasc. 5 : *Sur l'enseignement supérieur de la géologie*, par MARCEL ROUBAULT. N° 3 310, avril 1951, fasc. 2 : *La révolution moderne des idées en pétrographie*, par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT. Paris; 2 fasc. 31,5 cm.

La genèse des montagnes, par MARCEL ROUBAULT, in *La science vivante*. Paris, Presses universitaires de France, 1949; 1 vol. 19 cm.

Metamorphism of the Trias in the Alps, by RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT, in *Geological magazine*, vol. LXXXVII, n° 2, 1950; 1 fasc. 21 cm.

Science et Industrie, par MARCEL ROUBAULT. Nancy, Imprimerie Grandville, 1951; 1 fasc. 21,5 cm.

Quelques remarques sur l'évolution des idées en pétrographie. Un nom trop peu connu : J. Durocher, par MARCEL ROUBAULT, in *Bulletin de la Société d'histoire naturelle de Toulouse*, t. 85, 1950. Toulouse, Édouard Privat, 1951; 1 fasc. 24 cm.

Les idées nouvelles en pétrographie et l'étude du métamorphisme alpin, par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT, in *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, Band 31, 1951; 1 fasc. 24 cm.

La recherche et l'exploitation des minerais d'uranium en France et dans l'Union française, par MARCEL ROUBAULT. Paris, Société des ingénieurs civils de France, 1952; 1 fasc. 24 cm.

De l'origine des bulles à libelle mobile, par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT, in *Bulletin de la Société française de minéralogie et de cristallographie*, tome LXXV, 1952; 1 fasc. 22 cm.

XIXe Congrès géologique international. *Monographies régionales*. 1re série : *Algérie*, n° 23. *Massifs cristallins du Nord-Constantinois*, par J. BOLFA, J. HILLY, MARCEL ROUBAULT. Alger, 1952; 1 vol. 24 cm.

Id. Section VI. *La genèse des roches filoniennes* (à l'exclusion des filons métallifères). Fasc. VI. *Aplites et pegmatites. Injection ou remplacement*, par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT. *Nouvelles observations sur les pegmatites de Madagascar*, par MARCEL ROUBAULT, A. LENOBLE, A. GANGLOFF. Alger, 1953; 2 fasc. 27 cm.

Origin of the contrasting mineralogy of extrusive and plutonic salic Rocks : a discussion, by RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBALT, in *The journal of geology*, vol. 61, n° 3, 1953; 1 feuille 24 cm.

De la cristallisation des matériaux industriels à la genèse des roches grenues, par RENÉ PERRIN, MARCEL ROUBAULT, in *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, t. LXXVII, 1954; 1 fasc. 22 cm.

L'ingénieur géologue, par MARCEL ROUBAULT, in *Avenirs*, 1955; 1 feuille 27 cm.

Présidence du Conseil. Commissariat à l'énergie atomique. *Les gisements d'uranium de la France métropolitaine et des territoires français d'Outre-Mer*, par MARCEL ROUBAULT. Rapport C. E. A., n° 437, 1935, Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay; 1 fasc. 27 cm.

La formation de l'ingénieur géologue. Son rôle dans la recherche et l'exploitation minières, par MARCEL ROUBAULT, in *Revue de l'industrie minérale*, numéro spécial IR, 1956. Saint-Étienne, Imprimerie de la Loire; 1 fasc. 27 cm.

Les réactions à l'état solide dans les phénomènes volcaniques, par MARCEL ROUBAULT, GÉRARD SADRAN. Madrid, 1956; 1 fasc. 24 cm.

Étude de la radioactivité du massif granitique de Carnac (Morbihan), par MARCEL ROUBAULT, RENÉ COPPENS. Nancy, Centre de recherches radiogéologiques de l'Université, 1957; 1 fasc. 24 cm.

La radioactivité des eaux minérales, par MARCEL ROUBAULT, R. GRANDPIERRE, RENÉ COPPENS, GEORGES JURAIN. Suppl. Alla collana scientifico. *Centro studi ischia-terme*. Milano, 1958; 1 fasc. 24,5 cm.

L'organisation des recherches au centre de recherches pétrographiques et géochimiques de Nancy, par MARCEL ROUBAULT, in *Publicado en estudios geologicos*, vol. XV, 1959. Madrid, Instituto Lucas Mallada; 1 fasc. 24,5 cm.

Le centre de recherches radiogéologiques de l'Université de Nancy, par MARCEL ROUBAULT, in *Industries atomiques*, n°s 7-8, 1959, Genève; 1 fasc. 24 cm.

La prospection de l'uranium en France et dans les territoires d'Outre-Mer, par MARCEL ROUBAULT, in *Revue de l'Enseignement supérieur*, n° 2, 1958; 1 fasc. 24,5 cm.

Application des méthodes électro-comptables à la recherche bibliographique des sciences géologiques, par MARCEL ROUBAULT, GÉRARD SADRAN, in *Sciences de la terre*, t. V, n° 1, 1958, Nancy; 1 fasc. 27 cm.

Géologie de l'uranium, par MARCEL ROUBAULT, GEORGES JURAIN. Préface de FRANCIS PERRIN. Paris, Masson, 1958; 1 vol. 25 cm.

La prospection et l'exploitation de l'uranium en France et dans les territoires d'Outre-Mer, par MARCEL ROUBAULT. Bruxelles, Société royale belge des ingénieurs et des industriels, 1953; 1 fasc. 29,5 cm.

AEC authorizing legislation fiscal year 1961. *Hearings before the subcommittee on legislation of the joint Committee on atomic energy congress of the United states.* Eighty-sixth congress, second session, mars-avril 1960. Washington, United states government Printing Office, 1960; 1 vol. 23 cm.

La lumière bleue, par LUCIEN MALLET. Paris, Baillière, 1960; 1 vol. 19,5 cm.

Frédéric Joliot-Curie opere alese. Bucarest, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

Nomenclatura chimiei organice, de C. D. NENITESCU, I. P. CANTUNIARI, I. G. DINULESCU. Bucarest, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 20,5 cm.

Lectii de geometrie differentiala, de GHEORGHE VRANCEANU. Vol. III. Bucarest, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Biblioteca stiintelor tehnice. VII. *Tratarea neutrului retelelor de inalta tensiune pentru evitarea supratensiunilor prelungite*, de P. DIMO, E. ARIE, F. MANEA, S. IONESCU, P. NICOLAE. Bucarest, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Monografii de tehnica. *Teoria elicopterului*, de AL. MARINESCU. Bucarest, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Ciba foundation. Symposium on cellular aspects of immunity. London, J. and A. Churchill, 1960; 1 vol. 21 cm.

O Dvjestagodisnjici Boskoviceve. Philosóphiae naturalis theoria, par ZELJKO MARKOVIC, Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1959; 1 fasc. 20 cm.

Klinicka Rentgenologija. *Kosti I zglobovi*, par MILAN SMOKVINA. Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1959; 1 vol. 24 cm.

Glossary of atomic terms, by TECHNICAL WRITERS SECTION OF THE PUBLIC RELATIONS BRANCH. London, Atomic energy authority, 1960; 1 fasc. 16 cm.

The Radiochemical Centre. Amersham, Buckinghamshire. London, s. d.; 1 fasc. 23 cm.

Contribution à l'étude de l'évolution des idées de Lavoisier sur la nature de l'air et sur la calcination des métaux, par RENÉ FRIC, in *Archives internationales d'histoire des sciences*, n° 47, 1959. Paris, Hermann; 1 fasc. 24 cm.

Une lettre de Guettard à Monnet au sujet des prismes basaltiques, par RENÉ FRIC, in *Bulletin hist. et scient. de l'Auvergne*, tome LXXVIII, 1958; 1 extrait 24 cm.

Travaux de l'Association internationale de Géodésie. Tome 20, par PIERRE TARDI. *Rapports généraux et Rapports nationaux* établis à l'occasion de la 11e assemblée générale, Toronto, 3-14 septembre 1957. Fascicule I : *Triangulations*; fascicule II : *Nivellements de précision*; fascicule III : *Astronomie géodésique.* Paris, Au secrétariat de l'Association, 1958; 2 vol. 27 cm.

Sur le calcul du coefficient diamagnétique des atomes libres, par CLÉMENT COURTY, in *Journal de physique et le Radium*, t. XXI, 1960; 1 extrait 27,5 cm.

Ciba foundation colloquia on endocrinology. Vol. 13. *Human Pituitary Hormones.* London, J. and A. Churchill Ltd, 1960; 1 vol. 21 cm.

Darwin's notebooks on transmutation of species. Part II, by Sir GAVIN DE BEER, in Bulletin of the *British Meseum* (*Natural history*) *historical series*, vol. 2, n° 3, 1960.

(*A suivre*).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 JUILLET 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARILLON.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale plusieurs Ouvrages parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Histoire de la pensée. I. *Leibniz et la dynamique. Les textes de* 1692, par Pierre Costabel.

2° Université d'Aix-Marseille. *La Bibliothèque de la faculté des sciences de Marseille.*

3° *Proceedings of the symposia held during the diamond Jubilee of the Haffkine Institute. Jan* 10th *to* 14th 1959.

4° Organisation européenne pour la recherche nucléaire. *Rapport annuel* 1959.

5° *Hearings before the Joint committee on atomic energy Congress of the United States. Eighty-sixth Congress. Second Session on development, growth and state of the atomic energy industry.* 1960. Pursuant to Section 202 of the atomic energy act of 1954. February 16, 17, 18, 19, 23, 24 and 25, 1960.

6° Academia republicii populare Romîne. Acustica în construcţii. *Bazele acusticii clàdirilor*, de A. Necşulea.

7° Id. Biblioteca de biologie vegetală. *Mlaştinile de turbà din Republica populara Romînă*, de Emil Pop.

Il signale également trois fascicules multicopiés :

Séminaire Bourbaki. 12e année, 1959-1960. *Textes des Conférences.* Fascicule 1 : *Exposés* 187 *à* 192 ; Fascicule 2 : *Exposés* 193 *à* 198 ; Fascicule 3 : *Exposés* 199 *à* 204. 2e édition.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude des dégradations de l'amidon de certains produits céréaliers.* Note (*) de MM. **Marcel Kapp, Charles Legrand** et **Jean-Jacques Trillat.**

La diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution de la structure plus ou moins cristalline de l'amidon entrant dans la constitution des pâtes de boulangerie et de biscotterie. Il semble que le degré d'ordre décelé soit un facteur à retenir pour l'appréciation de la digestibilité.

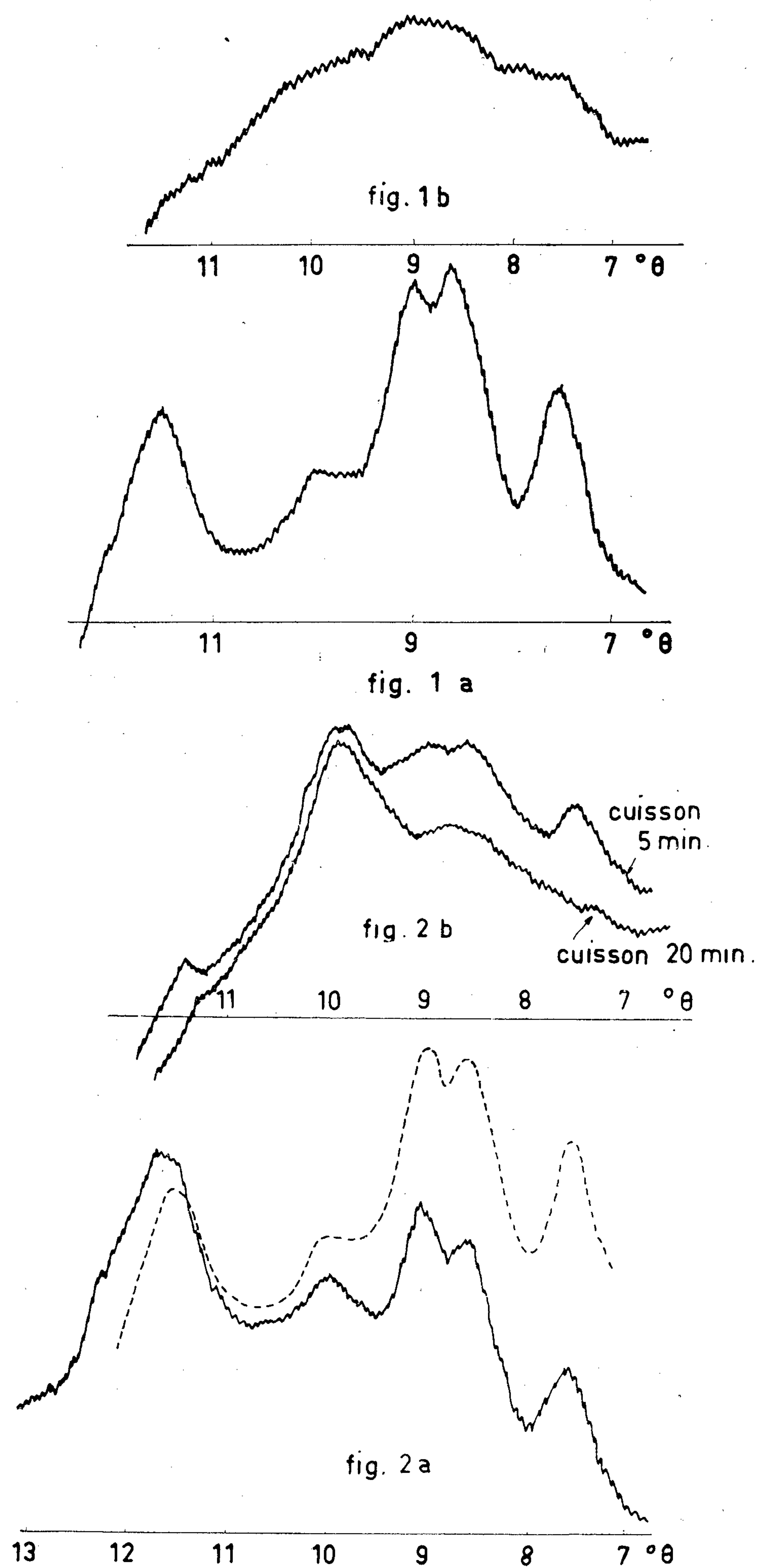
On sait que la structure des amidons relève d'un ordre très relatif et que le diagramme de diffraction de rayons X de ces corps montre seulement des pics élargis, dont le sommet correspond aux distances interatomiques les plus fréquemment présentes, valeurs autour desquelles se distribuent statistiquement les distances voisines.

La technique du diffractomètre, qui associe la focalisation du rayonnement X à l'emploi des compteurs de photons, permet d'obtenir rapidement des enregistrements significatifs. L'un de nous [1] a déjà utilisé cette méthode pour l'étude de l'hydratation des diverses familles d'amidons. Nous nous sommes proposés de vérifier qu'il était possible, grâce à la même technique, de déceler les variations structurales de la phase amylacée, constituant essentiel de la farine de froment, au cours des opérations de panification et de biscotterie.

Nos conditions expérimentales caractérisent l'emploi correct d'un diffracteur à compteur : tension et débit du tube hautement stabilisés, bonne linéarité de l'amplificateur du dispositif enregistreur; la vitesse d'exploration du domaine angulaire choisi : 7 à 13° en θ, habituellement, est assez lente : 1° (θ) en 5 mn. La possibilité d'employer des vitesses plus élevées permet d'obtenir le diagramme en quelques minutes, ce qui est intéressant si l'échantillon évolue assez vite en fonction du temps.

La digestibilité d'un amidon peut être reliée, notamment, à sa structure; on sait, par exemple, que le grillage des farines les rend plus digestibles. D'une autre manière, L. Lévy et R. Jacquot [2] ont montré qu'un broyage intense d'une fécule la rend digestible à l'état cru; aussi avons-nous soumis des échantillons de farine de blé aux broyages particulièrement énergiques d'un vibro-broyeur oscillant [3] dont la durée n'a pas excédé 1 h. La farine broyée montre, au microscope optique, les grains d'amidon comme des disques plats et élargis ayant perdu leur réfringence et devenus élastiques à la pression; elle forme avec un peu d'eau de l'empois à froid et est colorée

en bleu violacé par l'iode. La figure 1 reproduit les diagrammes de diffraction fournis par la farine témoin et la farine broyée; alors que le diagramme de la farine témoin (*fig.* 1 *a*) est très proche de celui de l'amidon, celui



de la farine broyée (*fig.* 1 *b*) ne montre plus qu'un halo dont le maximum est voisin de l'angle $\theta = 9^{\circ}$, halo qui caractérise une substance amorphe. Une pâte crue formée uniquement de farine (100 parties en poids) et d'eau (60 parties) donne le diagramme en trait plein de la figure 2 *a*; l'enregistrement, en pointillé, qui lui est superposé est relatif à la farine

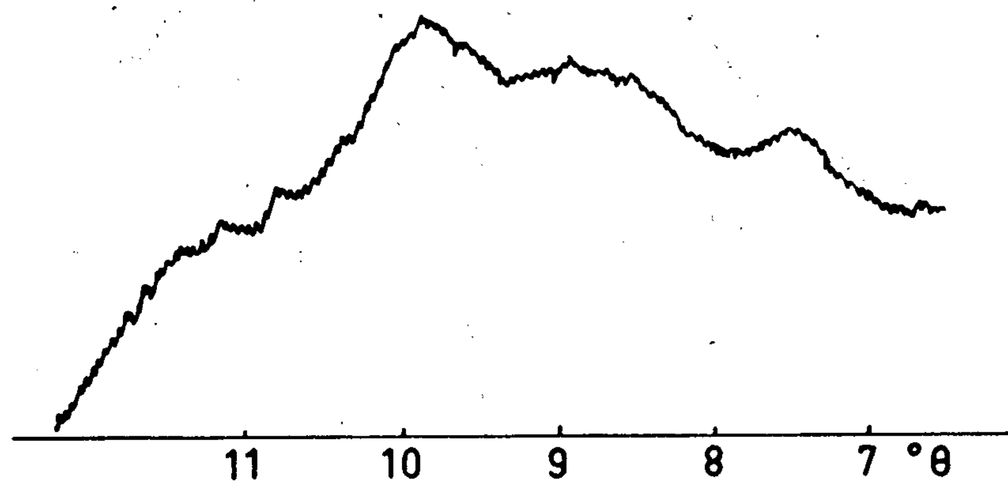


Fig. 3.

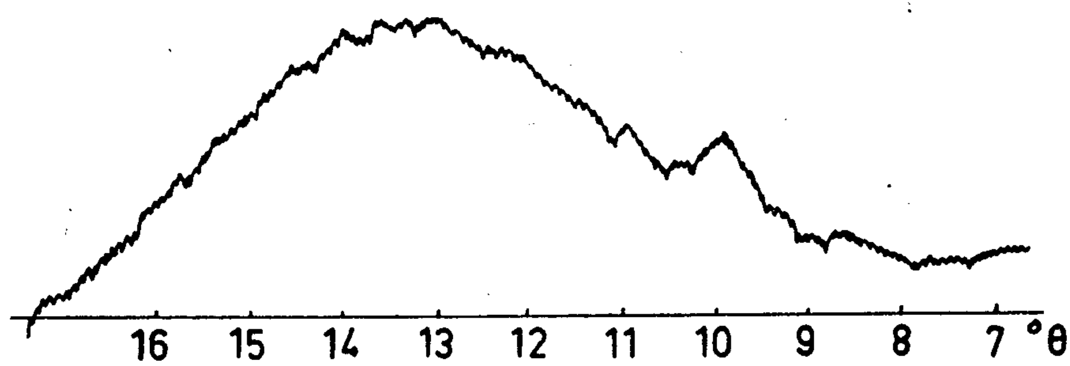


Fig. 4.

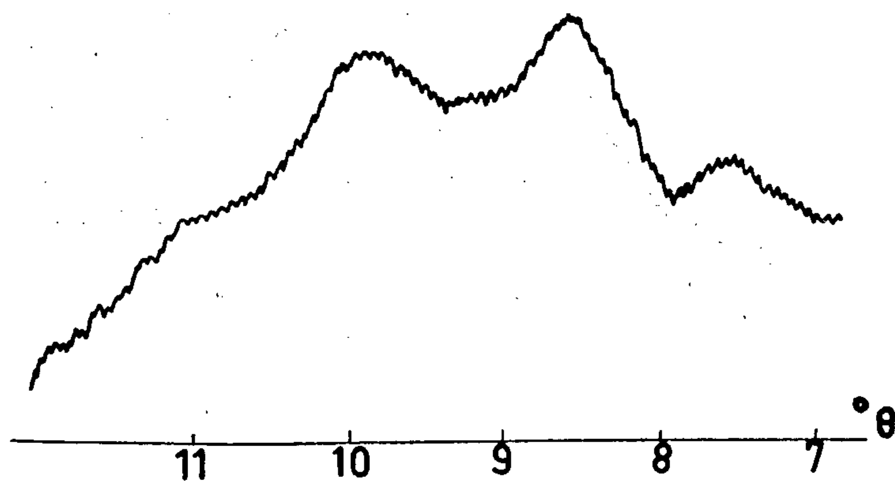


Fig. 5.

originale et montre que seuls les rapports des intensités des pics ont été modifiés; les deux enregistrements de la figure 2 *b* correspondent à cette pâte cuite en galettes plates dans un four tunnel (température moyenne de 225° C) pendant 5 et 20 mn; ils montrent bien la « décristallisation » progressive de la pâte. Dans le cas d'une pâte à pain, qui diffère de la précédente par l'addition de Na Cl et de levure de boulangerie, cuite également en galettes plates, on obtient l'enregistrement reproduit sur la figure 3; il est le même pour des cuissons variant entre 5 et 20 mn et il est très voisin de celui de la figure 2 *b* qui correspond à la cuisson de

durée 20 mn. L'addition de malt cristallisé (0,5 à 1,5 %) n'entraîne pas de différence significative.

Par ailleurs, nous avons examiné un échantillon de pain d'origine commer-

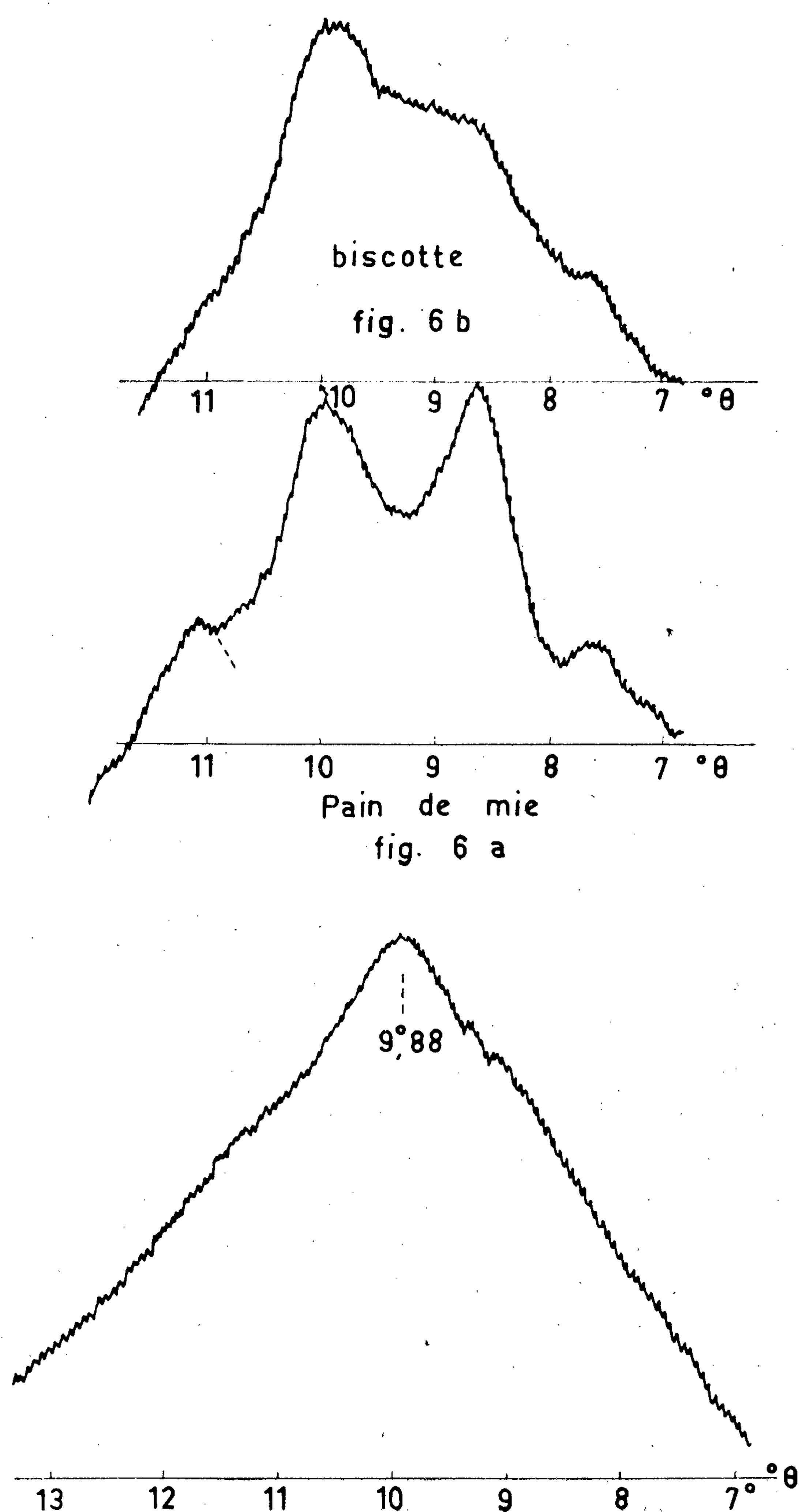


Fig. 7.

ciale fabriqué à partir d'une « poolish » (levain préalable); l'enregistrement de la figure 4 montre qu'à la suite du pic à 9° 90, caractéristique pour tous les produits cuits, se trouve un halo important dont le maximum correspond à environ 13°.

Nous avons alors réalisé au laboratoire un pain non plus en galettes plates, mais en lui donnant la forme et le volume habituels du pain de boulangerie; le diagramme obtenu (*fig.* 5) montre une phase amylacée beaucoup moins bien « décristallisée » où des pics caractéristiques se discernent très bien; de plus, l'enregistrement poursuivi vers les grands angles ne manifeste pas de halo. En fait, nous ne connaissons ni le processus exact des opérations de panification pratiquées par le boulanger, ni la nature de la farine employée. Dans ces conditions, nous ne pouvons expliquer, pour l'instant, les différences observées pour ces échantillons qui avaient subi la même dessiccation préalable (48 h à 30° C) avant la prise du diagramme. Ceci montre la nécessité de procéder à des essais rigoureux dans le domaine de la panification.

Par addition de matières grasses, de sucre et de malt à la pâte et par cuisson en moule on obtient un pain de mie qui donne un diagramme (*fig.* 6*a*) voisin de celui du pain obtenu en laboratoire mais où les pics sont encore mieux caractérisés; les tranches de pain de mie, grillées, conduisent aux biscottes auxquelles correspond le diagramme de la figure 6 *b*; il est tout à fait différent et montre que la phase amylacée perd une grande partie de son caractère cristallin. Cependant, selon la nature des opérations d'élaboration et peut-être les caractéristiques de la farine initiale, le diagramme obtenu présente certaines différences comme en témoigne la figure 7 qui correspond à une formule de biscottes, mais cuites en galettes plates.

Il est donc possible de détecter pour tous ces produits étudiés des différences éventuelles de structure apportées par divers traitements technologiques parmi lesquels les traitements thermiques semblent jouer un rôle important et que les moyens ordinaires d'analyse ne peuvent déceler. La transformation du diagramme de diffraction de rayons X montrant la disparition progressive d'un certain nombre de pics caractéristiques en un halo qui traduit un caractère cristallin beaucoup moins accentué, est à relier à la digestibilité des produits élaborés, car l'accessibilité physico-chimique est liée de façon étroite au degré d'ordre qu'implique la structure. La diffraction de rayons X semblerait constituer, à cet égard, un moyen de contrôle de la qualité de certains produits, livrés au public, à l'abri de jugements subjectifs.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) C. LEGRAND et O. YOVANOVITCH, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1553.

(2) J. LÉVY et R. JACQUOT, *Comptes rendus*, 207, 1948, p. 374.

(3) DRAIGNAUD, *Bull. Soc. Fr. Cér.*, n° 44, 1959, p. 71.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S.,*
Laboratoire de la Biscuiterie Alsacienne.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES GRAPHES. — *Une condition suffisante d'existence d'un circuit hamiltonien.* Note (*) de M. **Alain Ghouila-Houri**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Cette Note contient la démonstration d'une conjecture énoncée par C. Berge qui généralise à la fois un théorème de König et un théorème de Dirac.

1. Théorème. — *Si un graphe fortement connexe* (X, Γ) *a la propriété* $(\mathcal{P})$ *suivante*

$$\forall x \in X, \qquad x \notin \Gamma x \qquad \text{et} \qquad |\Gamma x| + |\Gamma^{-1} x| \geqq |X|,$$

il possède un circuit hamiltonien [1].

Démonstration. — Nous allons supposer dans tout ce qui suit que le théorème est vrai pour $|X| < n$, et qu'il existe un graphe fortement connexe (X, Γ) ayant la propriété $(\mathcal{P})$, ayant n sommets, et ne possédant pas de circuit hamiltonien. Nous aboutirons à un résultat absurde.

a. Soit $x \in X$; en raison de $(\mathcal{P})$, il existe $y \in X$ tel que $y \in \Gamma x$ et $x \in \Gamma y$. Il existe donc au moins un circuit élémentaire. Soit $(x_0, x_1, \ldots, x_{m-1}, x_0)$ l'un des circuits élémentaires ayant le plus grand nombre d'arcs : $m < n$. Les indices $0, 1, \ldots, m-1$ seront considérés comme des entiers modulo m; nous poserons $X_0 = \{x_0, x_1, \ldots, x_{m-1}\}$. Soient $X_1, \ldots, X_p$ les composantes fortement connexes du sous-graphe engendré par $X - X_0$.

Si $x \in X - X_0$, il n'existe pas d'indice k tel que $x \in \Gamma x_k$ et $x_{k+1} \in \Gamma x$ puisque m est le nombre maximal d'arcs d'un circuit élémentaire. D'autre part, si $x \in X_i$ et $y \in X_j$ $(i, j \neq 0, i \neq j)$ on ne peut avoir à la fois $x \in \Gamma y$ et $y \in \Gamma x$ étant donné que X_i et X_j sont deux composantes distinctes. Il en résulte que les sous-graphes engendrés par $X_1, \ldots, X_p$ ont la propriété $(\mathcal{P})$ et possèdent donc chacun un circuit hamiltonien.

On en déduit en particulier que $|X_i| \leqq X_0$ pour $i = 1, \ldots, p$.

Si $x \in X - X_0$, *on ne peut avoir à la fois* $\Gamma x \cap X_0 = \emptyset$, *et* $x \notin \Gamma X_0$. En effet, supposons $x \in X_i$; on a, pour $j \neq i$:

$$|\Gamma x \cap X_j| + |\Gamma^{-1} x \cap X_j| \leqq |X_j|;$$

d'autre part

$$|\Gamma x \cap X_i| + |\Gamma^{-1} x \cap X_i| \leqq 2[|X_i| - 1],$$

d'où

$$(1) \qquad |\Gamma x \cap X_0| + |\Gamma^{-1} x \cap X_0| \geqq 2 + |X_0| - |X_i| \geqq 2.$$

b. Il existe une composante X_i *telle que* $\Gamma X_i \cap X_0 \neq \emptyset$ *et* $\Gamma X_0 \cap X_i \neq \emptyset$. Cela est vrai pour $p = 1$ puisque le graphe est fortement connexe. Si ce n'est pas vrai avec $p \geq 2$, considérons le sous-graphe engendré par $X_0 \cup X_1$: il a la propriété ($\mathcal{P}$). Supposons par exemple que $\Gamma X_0 \cap X_1 = \emptyset$ et soit $(z_1, \ldots, z_r)$ un chemin élémentaire avec

$$z_1 \in X_0, \qquad z_r \in X_1, \qquad z_2 \notin X_0 \cup X_1, \qquad \ldots, \qquad z_{r-1} \notin X_0 \cup X_1.$$

En créant l'arc (z_1, z_r) nous rendons fortement connexe le sous-graphe engendré par $X_0 \cup X_1$ puisque, d'après a, $\Gamma X_1 \cap X_0 \neq \emptyset$.

Nous obtenons ainsi un circuit élémentaire ayant plus de m arcs, ce qui est absurde.

c. Soit Y une composante telle que $\Gamma Y \cap X_0 \neq \emptyset$ et $\Gamma X_0 \cap Y \neq \emptyset$ et soit $(y_0, \ldots, y_{q-1}, y_0)$ un circuit hamiltonien de Y. Les indices 0, 1, ..., $q-1$ seront considérés comme des entiers module q.

Nous allons montrer que $\forall y \in Y, \Gamma y \cap X_0 \neq \emptyset$ *et* $y \in \Gamma X_0$. En effet, soit par exemple $y_j \notin \Gamma X_0$. Soit t tel que $y_{j+1} \notin \Gamma X_0$, ..., $y_{j+t-1} \notin \Gamma X_0$, $y_{j+t} \in \Gamma X_0$, et soit $x_k \in X_0$ tel que $y_{j+t} \in \Gamma x_k$. Alors $x_{k+1} \notin \Gamma y_{j+t-1}$, $x_{k+2} \notin \Gamma y_{j+t-1}$, $\ldots$, $x_{k+q} \notin \Gamma y_{j+t-1}$, sans quoi il existerait un circuit élémentaire comportant plus de m arcs. Mais alors on a $|\Gamma^{-1} y_{j+t-1} \cap X_0| = 0$ et $|\Gamma y_{j+t-1} \cap X_0| \leq m - q$, ce qui contredit (1).

d. Posons

$$\alpha_{ij} = 1 \quad \text{si } y_j \in \Gamma x_i, \qquad \alpha_{ij} = 0 \quad \text{si } y_j \Gamma \notin x_i,$$
$$\beta_{ij} = 1 \quad \text{si } x_{i+1} \in \Gamma y_j, \qquad \beta_{ij} = 0 \quad \text{si } x_{i+1} \notin \Gamma y_j,$$

on a

$$\sum_{i,j} (\alpha_{ij} + \beta_{ij}) = \sum_j [|\Gamma y_j \cap X_0| + |\Gamma^{-1} y_j \cap X_0|],$$

d'où, d'après (1)

$$\sum_{i,j} (\alpha_{ij} + \beta_{ij}) \geq q(m - q + 2).$$

Or

$$\sum_{i,j} (\alpha_{ij} + \beta_{ij}) = \sum_j \left[\sum_i (\alpha_{ij} + \beta_{i,j-1}) \right].$$

Il existe donc j_0 tel que

$$\sum_i \alpha_{i,j_0} + \sum_i \beta_{i,j_0-1} \geq m - q + 2. \tag{2}$$

e. De la non-existence d'un circuit élémentaire ayant plus de m arcs résulte que pour tout i on a

$$\alpha_{i,j_0} + \beta_{i,j_0-1} \leq 1,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots,\ldots\ldots,$$
$$\alpha_{i,j_0} + \beta_{i+q-1,j_0-1} \leq 1.$$

De c et de (S) résulte l'existence d'un indice i_0 tel que

$$\beta_{i_0, j_0-1} = 0, \quad \ldots, \quad \beta_{i_0+q-1, j_0-1} = 0.$$
$$\alpha_{i_0+1, j_0} = 0, \quad \ldots, \quad \alpha_{i_0+q, j_0} = 0, .$$

Posons $Z_0 = \{ i_0 + 1, \ldots, i_0 + q - 1 \}$, on a

$$\sum_{i \in z_0} (\alpha_{,ij_0} + \beta_{i, j_0-1}) = 0$$

et d'autre part, en raison de la première inégalité de (S)

$$\sum_{i \notin z_0} (\alpha_{ij_0} + \beta_{i, j_0-1}) \leqq m - q + 1,$$

d'où, en définitive,

$$\sum_{i} (\alpha_{ij_0} + \beta_{i, j_0-1}) \leqq m - q + 1,$$

ce qui contredit l'inégalité (2). C. Q. F. D.

2. Corollaire 1. — *Si un graphe* (X, Γ *est tel que*

$$\forall x \in X, \quad x \notin \Gamma x \quad \text{et} \quad |\Gamma x| \geqq |X| - 1,$$

il possède un chemin hamiltonien.

Démonstration. — Il suffit d'adjoindre à X un sommet x_0, de prolonger Γ par $\Gamma x_0 = X$ et $\bigcap_{x \in X} \Gamma x \ni x_0$ et d'appliquer le théorème.

On en déduit immédiatement :

Corollaire 2 (Théorème de König). — *Tout graphe complet possède un chemin hamiltonien.*

Corollaire 3 [Théorème de Dirac ([2])]. — *Si un graphe symétrique* (X, Γ) *est tel que* $\forall x \in X$, $x \notin \Gamma x$ *et* $|\Gamma x| \geqq 1/2 \, |X|$ *il possède un cycle hamiltonien.*

En effet il est connexe d'après le corrollaire 1, et il possède la propriété ($\mathcal{D}$).

(*) Séance du 18 juillet 1960.

([1]) Pour la terminologie, *cf.* C. Berge, *Théorie des graphes et ses applications.*

([2]) G. A. Dirac, *Proc. London Math. Soc.*, 2, 1952, p. 69.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Quelques problèmes de Cauchy singuliers.* Note (*) de M. **Robert Carroll**, présentée par M. Henri Villat.

On démontre l'existence et l'unicité de la solution du problème de Cauchy singulier pour certaines équations généralisant l'équation d'Euler-Poisson-Darboux.

On utilise les notations et la terminologie de M. L. Schwartz ([1]), ([2]). On considère l'équation

$$(1) \qquad \frac{\partial^2}{\partial t^2}\omega_x^k(t)+\left[\frac{k}{t}+\alpha(t)\right]\frac{\partial}{\partial t}\omega_x^k(t)+[\mathcal{A}_x+\gamma(t)\,\delta]\star\omega_x^k(t)=0,$$

avec les données initiales

$$(2) \qquad \omega_x^k(\tau)=T\in\mathcal{S}'; \qquad \frac{\partial}{\partial t}\omega_x^k(\tau)=0,$$

où $k\geqq 0$, δ est la mesure de Dirac, $t\to\omega_x^k(t)\in\mathcal{E}_t^2(\mathcal{S}'_x)$, $0\leqq\tau\leqq t\leqq b<\infty$ (b arbitraire, fixe) $\alpha\in C'([0,b])$, $\gamma\in C^0([0,b])$. ($C^m([0,b])$ est l'espace des fonctions m-fois continûment différentiables sur ($[0,b]$).) Soit $\mathfrak{A}(y)=\mathcal{F}\mathcal{A}_x$ la transformation de Fourier de l'opérateur différentiel $\mathcal{A}_x$; alors on suppose que $\mathcal{A}_x$ satisfasse à la condition (A)

(A) $\mathfrak{A}(y)$ est réel et il existe un $a>0$ et un R_0 tel que $\mathfrak{A}(y)\geqq a>0$ pour $|y|>R_0$.

De tels problèmes mixtes posés dans un cadre assez différent ont été considérés par M. Lions ([3]), ([4]). Notre méthode se sert des propriétés de la résolvante $\mathcal{F}R_x^k(t,\tau)=R^k(y,t,\tau)$ établies dans ([5]), et donc, se ramène à la théorie classique de l'équation d'Euler-Poisson-Darboux (E. P. D) due principalement à M. Weinstein [*voir* par exemple ([6])]. [Nous appelons résolvante la solution du problème (1)-(2) avec $T=\delta$. Si $\alpha=\gamma\equiv 0$ la résolvante est désignée par $R_x^k(t,\tau)$ ou bien $R^k(y,t,\tau)$.]

Dans ([5]) il était démontré que le problème (1)-(2) est bien posé dans $\mathcal{S}'$ pour $\alpha=\gamma\equiv 0$ la solution étant donnée par $\omega_x^k(t,\tau)=R_x^k(t,\tau)\star T$. On établit que $R^k(y,t,\tau)$ (qui s'exprime à l'aide des fonctions de Bessel et Neumann), aussi bien que $R_\tau^k(y,t,\tau)$ et $R_t^k(y,t,\tau)$ sont des « bonnes » fonctions (*voir* ci-dessous).

En effectuant la transformation de Fourier, spatiale, le problème (1)-(2) est complètement équivalent au suivant

$$(3) \qquad \frac{\partial^2}{\partial t^2}\hat{\omega}_y^k(t)+\left[\frac{k}{t}+\alpha(t)\right]\frac{\partial}{\partial t}\hat{\omega}_y^k(t)+[\mathfrak{A}(y)+\gamma(t)]\,\hat{\omega}_y^k(t)=0$$

avec $\hat{\omega}_y^k(\tau)=\hat{T}$ et $(\partial/\partial t)\hat{\omega}_y^k(\tau)=0$. Nous désignons par $\hat{Z}^k(y,t,\tau)$ la résolvante du problème (3); donc $\hat{Z}^k(y,\tau,\tau)=1$, $\hat{Z}_t^k(y,\tau,\tau)=0$.

On suppose que l'application $\xi\to\hat{Z}^k(y,\xi,\tau)\in\mathcal{E}_\xi^2(\mathcal{E}_y)$; alors en écrivant (3) avec t remplacé par ξ, et en multipliant par $[1/\mathfrak{A}]R_\xi^k(y,t,\xi)$ on obtient une

fonction continue de ξ à valeurs dans $\mathcal{E}_y$ (car $\mathcal{E}_y$ est un espace de Fréchet). On intègre cette fonction de τ à t par parties, en utilisant les conditions initiales, et il s'ensuit que le problème (3) pour la résolvante $\hat{Z}^k$ dans $\mathcal{E}_y$ est équivalent à la résolution de l'équation intégrale du type Volterra dans $\mathcal{E}_y$,

$$\hat{Z}^k(y, t, \tau) - G(y, t, \tau) + \int_\tau^t H(y, t, \xi)\,\hat{Z}^k(y, \xi, \tau)\,d\xi = 0 \tag{4}$$

avec

$$G(y, t, \tau) = R^k(y, t, \tau) + \frac{\alpha(\tau)}{\mathfrak{A}} R^k_\tau(y, t, \tau),$$

$$H(y, t, \xi) = \frac{\eta(\xi)}{\xi\mathfrak{A}} R^k_\xi(y, t, \xi) + \alpha(\xi)\,R^k(y, t, \xi) \quad \text{et} \quad \eta(\xi) = \xi[\gamma(\xi) - \alpha'(\xi)] - k\,\alpha(\xi),$$

On emploie ici la relation

$$R^k_{\xi\xi}(y, t, \xi) - \frac{k}{\xi} R^k_\xi(y, t, \xi) + \mathfrak{A}\,R^k(y, t, \xi) = 0.$$

On remarque que le noyau H peut être écrit

$$H(y, t, \xi) = \sum_i \left(\frac{\xi}{t}\right)^{\varepsilon_i} j_i(y, t, \xi)\left(\log\frac{\xi}{t}\right)^{\beta_i} \tag{5}$$

où $\beta_i = 0$ ou 1; $\varepsilon_i = 0$ ou $k-1$; et les fonctions j_i sont des fonctions analytiques entières de y_i pour (ξ, t) fixe, continues en l'ensemble des variables (ξ, t, y) et, multipliées par des fonctions de ξ et t comme au-dessus, elles sont bornées pour tout y réel, uniformément pour $0 \leqq \xi \leqq t \leqq b$ par des fonctions sommables de la forme $c(\xi/t)^u + c_1$ ou $c\log(\xi/t) + c_1$ avec c, c_1 constant. On écrit

$$\mathcal{H}^1_\tau G(y, t) = \int_\tau^t H(y, t, \xi)\,G(y, \xi, \tau)\,d\xi$$

et, en désignant par $\mathcal{H}^n_\tau G(y, t)$ les transformations itérées, il résulte que la série de Neumann

$$\hat{Z}^k(y, t, \tau) = \sum_0^\infty (-)^n \mathcal{H}^n_\tau G(y, t)$$

converge uniformément et absolument sur $[0, b] \times [0, b] \times \tilde{k}$ ou $\tilde{k} \subset \mathbb{C}^n$ est un compact et $0 \leqq \tau \leqq t \leqq b$. En utilisant (4) et la série de Neumann, on peut obtenir des formules utiles pour les fonctions $\hat{Z}^k_t(y, t, \tau)$ et $\hat{Z}^k_\tau(y, t, \tau)$. En résumé on a

Théorème 1. — *Soit*

$$\hat{Z}^k(y, t, \tau) = \sum_0^\infty (-)^n \mathcal{H}^n_\tau G(y, t)$$

alors $t \to \hat{Z}^k(y, t, \tau) \in \mathcal{E}^2_t((\mathcal{O}_M)_y)$ *vérifie* (3) *dans* $\mathcal{E}_y$ *ou* $(\mathcal{O}_M)_y$ *avec les valeurs initiales* $\hat{Z}^k(y, \tau, \tau) = 1$, $\hat{Z}^k_t(y, \tau, \tau) = 0$. *Les fonctions* $\hat{Z}^k$, $\hat{Z}^k_t$ *et* $\hat{Z}^k_\tau$ *sont conti-*

nues en l'ensemble des variables (τ, t, y) *pour les* y_i *réels ou complexes, analytiques en* y_i *pour* (τ, t) *fixe, et les applications* $(\tau, t) \to \hat{Z}^k$, $(\tau, t) \to \hat{Z}^k_t$, $(\tau, t) \to \hat{Z}^k_\tau : [0, b] \times [0, b] \to \mathcal{O}_M$ *sont continues,* $0 \leqq \tau \leqq t \leqq b$.

On pose maintenant $Y(y, t, \tau) = (\gamma(\tau) + \mathfrak{A}(y))\,\hat{Z}^k_\tau(y, t, \tau)$ et il s'ensuit que

$$Y_\tau(y, t, \tau) = -\hat{Z}^k(y, t, \tau) + \left(\frac{k}{\tau} + \alpha(\tau)\right) Y(y, t, \tau). \tag{6}$$

En écrivant $Z^k_x(t, \tau) = \overline{\mathcal{F}}\,\hat{Z}^k(y, t, \tau)$ et en modifiant légèrement un procédé dû à M. L. Schwartz ([2]) on peut énoncer le

THÉORÈME 2. — *Le problème* (1)-(2) *est bien posé dans* $\mathcal{S}'$ *pour* $0 \leqq \tau \leqq t \leqq b$ *et la solution est donnée par* $\omega^k_x(t, \tau) = Z^k_x(t, \tau) \star T$.

Démonstration. — Il suffit de démontrer l'unicité; on suppose que

$$t \to \omega^k_x(t, \tau) \in \mathcal{E}^2(\mathcal{S}')$$

soit une solution du problème (1)-(2). On écrit (3) avec t remplacé par ξ et multiplié par $Y(y, t, \xi)$, ce qui donne une fonction continue de ξ à valeurs dans $\mathcal{S}'$ [car l'application $(S, T) \to ST : \mathcal{O}_M \times \mathcal{S}' \to \mathcal{S}'$ est hypocontinue]. On obtient, après des intégrations partielles,

$$\hat{\omega}^k_y(t, \tau) = \hat{Z}^k(y, t, \tau)\,\hat{T} + \int_\tau^t \frac{\partial}{\partial \xi}\hat{\omega}^k_y(\xi, \tau) \left\{ -Y_\xi + \left(\frac{k}{\xi} + \alpha(\xi)\right) Y - \hat{Z}^k \right\} d\xi. \tag{7}$$

Grâce à (6) l'intégrale s'annule et donc toute solution du problème (1)-(2) est de la forme $\hat{Z}^k_x(t, \tau) \star T$. C. Q. F. D.

Du théorème 1 il suit que la solution donnée par théorème 2 dépend continûment de τ, t et T dans $\mathcal{S}'$ pour $0 \leqq \tau \leqq t \leqq b$; donc le problème (1)-(2) est dit uniformément bien posé d'après la définition de ([2]).

(*) Séance du 11 juillet 1960.

([1]) L. SCHWARTZ, *Ann. Inst. Fourier*, 7-8, 1957-1958, p. 1-141 et 1-209.
([2]) L. SCHWARTZ, *Ann. Inst. Fourier*, 2, 1950, p. 19-49.
([3]) J. L. LIONS, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 208.
([4]) J. L. LIONS, *Rend. Sem. Mat. Fis. di Milano*, 28, 1959.
([5]) R. CARROLL, article à paraître dans *Annali di Mat.*
([6]) A. WEINSTEIN, *Proc. Fifth Symp. Applied Math.*, 1952.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une série de Fourier permutée d'une fonction de classe* L^2 *divergente presque partout.* Note (*) de M. **Zygmunt Zahorski**, transmise par M. Wacław Sierpiński.

L'auteur détermine une permutation des termes d'une série trigonométrique avec la somme finie des carrés de coefficients et détermine les coefficients de façon que la série permutée soit presque partout divergente.

M. A. N. Kolmogoroff a publié dans [1] (1926) le théorème (sans démonstration) qu'il existe une série trigonométrique de Fourier d'une fonction de classe L^2, à un certain rangement des termes presque partout divergente. M. Kolmogoroff n'indique pas ni la façon d'un tel rangement, ni les coefficients de cette série; jusqu'à présent, en tant que je sache, personne n'a publié la démonstration du théorème cité de M. Kolmogoroff. Dans cette Note je détermine ce rangement et les coefficients d'une telle série.

Je détermine certaines suites finies $1, k_2, \ldots, k_r$ des nombres naturels pour r naturels $\leqq R$, où R est fixé arbitrairement. Je construis inductivement les suites $\{k_j\}$ et les nombres $n_{\{k_j\}}$ par rapport à r de la façon suivante. Je fixe arbitrairement n_1 et j'indique $N_1 = 2n_1$. L'indice k_2 prend les valeurs $1, 2, \ldots, N_1$. Je détermine les nombres n_{1k_2} de la façon suivante : $n_{11} = 53\, n_1 N_1$ et $n_{11}, n_{12}, \ldots, n_{1N_1}$ forment la progression arithmétique avec la différence n_1. Je pose [2] $N_{1k_2} = [n_{1k_2}/n_1]$.

Supposons que pour un certain r (arbitraire) sont déterminées les suites $k_2, k_3, \ldots, k_j, j \leqq r$ (c'est-à-dire qu'il est fixé un domaine de variation des indices $k_2, \ldots, k_r$ qui comprend un nombre fini de telles suites) et les nombres $n_{1k_2k_3\ldots k_j}$. Supposons en outre qu'en désignant [3] $N_{1k_2k_3\ldots k_j} = [n_{1k_2k_3\ldots k_j}/n_{1k_2k_3\ldots k_{j-1}}]$, l'indice k_l, $l \leqq r$ dans la suite $k_2, k_3, \ldots, k_l$ ($k_2, k_3, \ldots, k_{l-1}$ fixés) prend les valeurs $1, 2, \ldots, N_{1k_2k_3\ldots k_{l-1}}$. Je détermine les suites $k_2, k_3, \ldots, k_r, k_{r+1}$ pour une suite arbitraire $k_2, k_3, \ldots, k_r$ (du domaine de variation de telles suites) de façon que k_{r+1} prend les valeurs $1, 2, \ldots, N_{1k_2k_3\ldots k_r}$. Je range les suites $k_1, k_2, \ldots, k_{r+1}$ en une suite finie des suites dans l'ordre lexicographique, considérant comme la première de deux suites $k_1, k_2, \ldots, k_{r+1}$ et $k'_1, k'_2, \ldots, k'_{r+1}$ ($k_1 = k'_1 = 1$) la suite $k_1, k_2, \ldots, k_{r+1}$ lorsque $k_1 = k'_1$, $k_2 = k'_2$, $\ldots$, $k_{l-1} = k'_{l-1}$, $k_l < k'_l$, $2 \leqq l \leqq r+1$. En désignant $m_l = \min n_{1k_2k_3\ldots k_l}$, $M_l = \max n_{1k_2k_3\ldots k_l}$ (dans l'ensemble de toutes les suites à l indices déterminées plus haut), je détermine [3] $m_{r+1} = n_{11\ldots 1}$ (l'indice 1 pris $r+1$ fois) $= 53\,[M_r^2/m_{r-1}]$ et les nombres $n_{1k_2k_3\ldots k_{r+1}}$ forment (dans l'ordre lexicographique des suites des indices) la progression arithmétique de différence M_r. Je désigne $N_{1k_2k_3\ldots k_{r+1}} = [n_{1k_2k_3\ldots k_{r+1}}/n_{1k_2k_3\ldots k_r}]$, ... J'arrête ici le procédé récursif déterminé plus haut pour $r = R$, en obtenant seulement un nombre fini de nombres $n_{1k_2k_3\ldots k_r}$.

Je déterminerai d'une façon inductive par rapport à r le deuxième rangement des nombres $n_{1k_2k_3\ldots k_r}$ pour $r \leqq R$, autre que suivant la grandeur. Les nombres ayant la même quantité des indices sont rangés suivant la grandeur (et leurs suites d'indices dans l'ordre lexicographique). Il nous reste à ranger les nombres $n_{1k_2k_3\ldots k_r}$ à différent nombre d'indices. Je range les suites $\{1\}$, $\{1, k_2\}$ (c'est-à-dire les nombres n_1, n_{1k_2}) de la façon suivante : pour $k_2 \leqq N_1/2$ la première est la suite $\{1, k_2\}$ et la suivante la « suite », $\{1\}$, pour $k_2 > N_1/2$ inversement.

Supposons que nous avons déjà rangé les suites $1, k_2, k_3, \ldots, k_l$ pour $1 \leqq l \leqq r$. Je pose les suites $1, k'_2, k'_3, \ldots, k'_{r+1}$ entre les suites à r termes au plus de façon que la suite $1, k_2, k_3, \ldots, k_{r+1}$ soit par rapport aux suites avec $r-1$ termes au plus dans les mêmes relations d'ordre que la suite $1, k_2, k_3, \ldots, k_r$; lorsque la suite $1, k_2, \ldots, k_r$ précède la suite $1, k'_2, \ldots, k'_r$, alors la suite $1, k_2, \ldots, k_r, k_{r+1}$ précède la suite $1, k'_2, \ldots, k'_r$ et la suite $1, k_2, \ldots, k_r$ précède la suite $1, k'_2, \ldots, k'_r, k'_{r+1}$; lorsque $k_{r+1} \leqq N_{1k_2k_3\ldots k_r}/2$, alors la suite $1, k_2, \ldots, k_{r+1}$ précède la suite $1, k_2, \ldots, k_r$, lorsque $k_{r+1} > N_{1k_2k_3\ldots k_r}/2$ — inversement. Je détermine l'ordre des fonctions du système trigonométrique $\sin m(x - x_n)$ tel qu'à l'ordre des suites $1, k_2, \ldots, k_r$ déterminé plus haut correspond l'ordre de groupes des fonctions successives; le groupe n° 1, $k_2, k_3, \ldots, k_r$ (c'est-à-dire n° tel que n° de $1, k_2, \ldots, k_r$ dans l'ordre déterminé plus haut) se compose des fonctions $\sin m(x - x_n)$ avec $n_{1k_2k_3\ldots k_r} - [n_{1k_2k_3\ldots k_{r-1}}/4] \leqq m \leqq n_{1k_2k_3\ldots k_r}$ (rangées suivant la grandeur de m).

Je déterminerai les fonctions $F_n(t)$ de la façon suivante : soit n est un numéro de la suite $1, k_2, \ldots, k_r$ dans l'ordre cité plus haut. Je partage le segment $I_1 = [0, 2\pi]$ en $N_1 = 2n_1$ segments égaux, en numérotant les segments sur les places paires de gauche à droite $I_{11}, I_{12}, \ldots, I_{1n_1}$, et sur les places impaires de droite à gauche $I_{1n_1+1}, I_{1n_1+2}, \ldots, I_{1N_1}$. Lorsqu'il y a des segments $I_{1k_2k_3\ldots k_l}$ de longueur $\pi/n_{1k_2k_3\ldots k_{l-1}}$ déterminés, je détermine les segments $I_{1k_2k_3\ldots k_{l+1}}$ de longueur $\pi/n_{1k_2k_3\ldots k_l}$ de cette façon que je mets $N_{1k_2k_3\ldots k_l}$ segments aux intérieurs disjoints et extrémités communes de l'extrémité gauche du segment $I_{1k_2k_3\ldots k_l}$ sur ce segment et je numérote les segments pairs de gauche à droite par les numéros

$$k_{l+1} = 1, 2, \ldots, \left[\frac{N_{1k_2k_3\ldots k_l}}{2}\right],$$

et les impairs de droite à gauche par les numéros

$$k_{l+1} = \left[\frac{N_{1k_2k_3\ldots k_l}}{2}\right] + 1, \ldots, N_{1k_2k_3\ldots k_l}.$$

Je détermine la fonction F_n, où n est un numéro de la suite $1, k_2, \ldots, k_r$, de la façon suivante : F_n prend seulement les valeurs 0 et 1 et égale 1 dans les segments $I_{1k_2k_3\ldots k_{r+1}}$ tels que $k_{r+1} > N_{1k_2k_3\ldots k_r}/2$, dans les

segments $I_{1k_2k_3\ldots k_{r-1}k'_r}$ tels que $k'_r > k_r$, dans les segments $I_{1k_2k_3\ldots k_{r-2}k'_{r-1}}$ tels que $k'_{r-1} > k_{r-1}$, etc., dans les segments $I_{1k'_2}$ tels que $k'_2 > k_2$. Enfin je détermine x_n comme l'extrémité gauche du segment $I_{1k_2k_3\ldots k_r}$. Je détermine $b_m = \int_0^{2\pi} F_n(t) \sin m(t - x_n)\, dt$ pour m entiers de l'intervalle $[n_{1k_2k_3\ldots k_r} - [n_{1k_2k_3\ldots k_{r-1}}/4],\ n_{1k_2k_3\ldots k_r}]$ et $a_m = b_m \Big/ \sqrt{\sum_m b_m^2}$, où l'addition s'étend sur tous les nombres m de l'intervalle susdit, toutes les suites $1, k_2, \ldots, k_r$ et tous les nombres r, $1 \leq r \leq R$. Le polynome trigonométrique $P_R(x) = \sum_m a_m \sin m(x - x_n)$, dont les termes sont rangés de la façon décrite plus haut pour les fonctions $\sin m(x - x_n)$, de degré ([4]), $M = M_R$, a les propriétés suivantes :

(1) $$\sum_m a_m^2 = 1,$$

(2) $$\max_{n(x)} \int_0^{2\pi} S_{n(t)}(t)\, dt > 0{,}01\sqrt{R},$$

(3) $$0{,}01 \frac{\log\log M}{\log\log\log M} < R < 100 \log\log M,$$

où $S_k(x)$ désigne la somme de premiers k de termes de $P_R(x)$. Ces mêmes propriétés (1), (2) possèdent le polynome $P_R(Nx)$, où N est un nombre naturel arbitraire [et $P_R(x)$ n'a pas de terme constant].

Vu ce qui précède et vu que n_1 est arbitraire, on peut former une suite infinie de tels polynomes trigonométriques n'ayant pas de termes semblables, de cette façon que $R \to \infty$. Dans ce cas il est facile de construire une série de Fourier (permutée) de fonction de classe L^2 presque partout divergente (de façon analogue comme dans le théorème de Calderon) [*voir* Zygmund ([5]), 2, p. 165-166].

(*) Séance du 13 juin 1960.

([1]) A. Kolmogoroff et D. Menchoff, *Math. Z.*, 26, 1927, p. 432-441.

([2]) $[x]$ désigne le plus grand nombre entier $\leq x$.

([3]) N_1 et n_{11} sont déterminés d'une façon un peu différente.

([4]) Terme du degré M au rangement déterminé plus haut est le dernier dans $P_R(x)$ d'une façon analogue comme au rangement normal.

([5]) A. Zygmund, *Trigonometric series*, 2e éd., I-II, Cambridge University Press, 1959, p. XII + 383, VII + 354.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Résolution numérique des équations intégrodifférentielles linéaires du second ordre à coefficients constants.* Note (*) de M. **Hubert Oules**, transmise par M. Léopold Escande.

La méthode précédemment proposée [1] pour la résolution numérique des équations intégrales et des équations intégrodifférentielles linéaires du premier ordre, se généralise aisément aux équations intégrodifférentielles d'un ordre quelconque. Nous montrons dans cette Note qu'elle peut en particulier permettre de résoudre les équations du second ordre à coefficients constants.

Nous considérons l'équation intégrodifférentielle

$$(1)\qquad \int_{t_0}^{t} \varphi(t,\tau)\,y(\tau)\,d\tau + y(t) + ay'(t) + by''(t) = f(t)$$

à laquelle sont associées les conditions initiales $y(t_0) = y_0$ et $y'(t_0) = y'_0$ les coefficients a et b sont des constantes et les fonctions $\varphi(t,\tau)$ et $f(t)$ sont supposées connues.

Le pas h étant fixé, nous calculons les valeurs de $y_1 = y(t_0 + h)$, $y'_1 = y'(t_0 + h)$, $y''_1 = y''(t_0 + h)$ au moyen de formules de départ, puis les valeurs successives de y, y' et y'' au moyen de formules de prédiction et de correction de types divers.

1. *Formules de départ.* — Nous cherchons des valeurs approchées de y_1, y'_1 et y''_1 au moyen de formules du même type que celles que nous avons précédemment établies pour les équations intégrales. En procédant d'une manière analogue, on obtient facilement les formules de départ :

$$(2)\qquad \begin{cases} y_1 = y_0 + hy'_0 + \dfrac{h^2}{2b}\left(\dfrac{5}{12}h_0 + \dfrac{3}{4}h_2 + \dfrac{1}{6}h_3\right) + Ah^5, \\ y'_1 = y'_0 + \dfrac{h}{b}\left(\dfrac{1}{4}h_0 + \dfrac{3}{4}h_2\right) + Bh^4, \qquad y''_1 = \dfrac{1}{b}h_3 + Ch^3, \end{cases}$$

avec

$$h_0 = f_0 - y_0 - ay'_0,$$

$$h_1 = f(t_0 + h) - y_0 - ay'_0 - \frac{a}{b}hh_0 - hy'_0 - h\varphi(t_0 + h,\, t_0)\,y_0,$$

$$h_2 = f\left(t_0 + \frac{2}{3}h\right) - y_0 - ay'_0 - \frac{a}{b}h\left(\frac{4}{9}h_0 + \frac{2}{9}h_1\right) - \frac{2}{3}hy'_0 - \frac{2}{9}\frac{h^2}{b}h_0 - \frac{2}{3}h\varphi\left(t_0 + \frac{2}{3}h,\, t_0 + \frac{h}{3}\right)\left(y_0 + \frac{h}{3}y'_0\right),$$

$$h_3 = f(t_0 + h) - y_0 - ay'_0 - \frac{a}{b}h\left(\frac{1}{2}h_0 + \frac{1}{2}h_1\right) - hy'_0 - \frac{1}{2}\frac{h^2}{b}h_0 - h\varphi\left(t_0 + h,\, t_0 + \frac{h}{2}\right)\left(y_0 + \frac{h}{2}y'_0\right).$$

2. *Formules de prédiction et de correction.* — Les formules (2) fournissent

des valeurs définitives pour y_1, y'_1 et y''_1, et aussi des valeurs approchées pour y_2, y'_2, y_3 et y'_3.

Nous désignons dans ce qui suit par φ_{ij} la valeur du produit

$$\varphi(t_0+ih,\ t_0+jh)\,y(t_0+jh).$$

Les valeurs approchées de y_2 et y'_2 permettent de déterminer y''_2 en calculant l'intégrale intervenant dans (1) au moyen de la formule de Simpson :

$$y''_2=\frac{1}{b}\left[f_2-y_2-ay'_2-\frac{h}{3}(\varphi_{20}+4\,\varphi_{21}+\varphi_{22})\right].$$

On en déduit des nouvelles valeurs de y'_2 et y_2:

$$y'_2=y'_0+\frac{h}{3}(y''_0+4\,y''_1+y''_2),\qquad y_2=y_0+\frac{h}{3}(y'_0+4\,y'_1+y'_2)$$

à partir desquelles on peut améliorer y''_2, et ainsi de suite.

Le même processus est ensuite employé pour y_3, les formules de correction étant alors

$$y''_3=\frac{1}{b}\left[f_3-y_3-ay'_3-\frac{3\,h}{8}(\varphi_{30}+3\,\varphi_{31}+3\,\varphi_{32}+\varphi_{33})\right],$$

$$y'_3=y'_1+\frac{h}{3}(y''_1+4\,y''_2+y''_3),\qquad y_3=y_1+\frac{h}{3}(y'_1+4\,y'_2+y'_3).$$

On en déduit les valeurs approchées de y'_4 et y_4 :

$$y'_4=y'_0+\frac{4\,h}{3}(2\,y''_3-y''_2+2\,y''_1),\qquad y_4=y_2+\frac{h}{3}(y'_2+4\,y'_3+y'_4)$$

qu'on peut corriger à l'aide des formules suivantes :

$$y''_4=\frac{1}{b}\left[f_4-y_4-ay'_4-\frac{h}{3}(\varphi_{40}+4\,\varphi_{41}+2\,\varphi_{42}+4\,\varphi_{43}+\varphi_{44})\right],$$

$$y'_4=y'_2+\frac{h}{3}(y''_2+4\,y''_3+y''_4)$$

et l'on détermine ainsi une nouvelle valeur pour y_4.

Arrivés à y_{2n}, y'_{2n} et y''_{2n} $(n\geqq 2)$, si l'on pose

$$f_{2n-2}(t)=f(t)-\int_{t_0}^{t_{2n-2}}\varphi(t,\tau)\,y(\tau)\,d\tau,$$

l'intégrale étant calculée par la formule de Simpson, la détermination des points suivants s'effectue d'une manière analogue; les formules sont alors :

$$y'_{2n+1}=y'_{2n-3}+\frac{4\,h}{3}(2\,y''_{2n-2}-y''_{2n-1}+2\,y''_{2n}),$$

$$y_{2n+1}=y_{2n-1}+\frac{h}{3}(y'_{2n-1}+4\,y'_{2n}+y'_{2n+1}),$$

$$y''_{2n+1}=\frac{1}{b}\Big[f_{2n-2}(t_{2n+1})-y_{2n+1}-ay'_{2n+1}$$
$$-\frac{3\,h}{8}(\varphi_{2n+1,\,2n-2}+3\,\varphi_{2n+1,\,2n-1}+3\,\varphi_{2n+1,\,2n}+\varphi_{2n+1,\,2n+1})\Big],$$

$$y'_{2n+1} = y'_{2n-1} + \frac{h}{3}(y''_{2n-1} + 4y''_{2n} + y''_{2n+1}),$$

$$y'_{2n+2} = y'_{2n-2} + \frac{4h}{3}(2y''_{2n-1} - y''_{2n} + 2y''_{2n+1}),$$

$$y_{2n+2} = y_{2n} + \frac{h}{3}(y'_{2n} + 4y'_{2n+1} + y'_{2n+2}),$$

$$y''_{2n+2} = \frac{1}{b}\Big[f_{2n-2}(t_{2n+2}) - y_{2n+2} - ay'_{2n+2}$$
$$- \frac{h}{3}(\varphi_{2n+2,\,2n-2} + 4\varphi_{2n+2,\,2n-1} + 2\varphi_{2n+2,\,2n} + 4\varphi_{2n+2,\,2n+1} + \varphi_{2n+2,\,2n+2})\Big],$$

$$y'_{2n+2} = y'_{2n} + \frac{h}{3}(y''_{2n} + 4y''_{2n+1} + y''_{2n+2}).$$

3. *Application numérique :*

$$y + 2y' + y'' - 4\int_0^t e^{t-2\tau}y(\tau)\,d\tau = 4$$

dont la solution est $y = e^t$.

On trouvera dans le tableau suivant les résultats obtenus par le procédé que nous venons de décrire, les formules de correction ayant été appliquées quatre fois.

Le pas h vaut 0,1 ; cependant, pour alléger le tableau, nous ne donnons que les points d'ordre pair.

t.	Valeur exacte y_{ex}.	Valeur obtenue y_{ob}.	$\Delta y = y_{ob} - y_{ex}$.
0	1	–	–
0,2	1,221 403	1,221 365	-38.10^{-6}
0,4	1,491 825	1,491 737	– 88 »
0,6	1,822 119	1,822 005	–114 »
0,8	2,225 541	2,225 415	–126 »
1,0	2,718 282	2,718 153	–129 »

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) H. Oules, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 964, 1433 et 3937.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'écoulement hydrodynamique à l'aval d'un cylindre.* Note (*) de MM. **Charles Chartier**, **André Bigaud** et **Henri Bureste**, transmise par M. Henri Villat.

Nous avons déjà montré (1) les changements importants qui interviennent dans la cinématique de l'écoulement à l'aval d'une sphère pour le nombre de Reynolds critique correspondant à la valeur minimale de résistance.

L'étude chronophotographique particulaire de l'écoulement autour d'un cylindre présente plus de difficulté pour atteindre le nombre de Reynolds critique correspondant. Il a fallu obtenir des photographies de trajectoires de particules diffusantes, dans l'écoulement uniforme d'un tunnel hydro-

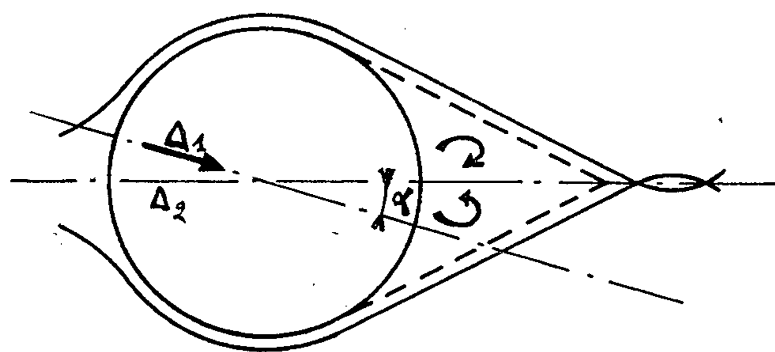


Fig. 1.

dynamique de 1 m² de section, pour des vitesses supérieures au mètre par seconde autour d'un cylindre de 30 cm de diamètre et de 1 m de longueur placé entre deux plans parallèles.

Pour des écoulements au-dessous du nombre de Reynolds critique, on retrouve le régime des tourbillons alternés dans les plans normaux à l'axe du cylindre.

Pour le nombre de Reynolds critique de l'écoulement $R \sim 201\,000$ correspondant à la chute brusque de la résistance du cylindre, le volume tourbillonnaire à l'aval du cylindre (*fig.* 1) comprend deux régions distinctes : un remous et un sillage (1) comme dans le cas de la sphère. Le remous, situé immédiatement à l'aval du cylindre, bien qu'animé de violents tourbillons, est moyennement immobile par rapport à l'obstacle. La surface de séparation qui limite le remous est stable et joue le rôle d'un profil virtuel de moindre résistance (2) limité par deux plans tangents au cylindre qui se coupent sous un angle de 50° environ. Le sillage de l'ensemble du cylindre et du dièdre est pratiquement inexistant. Le plan bisecteur Δ_1 du dièdre oscille continuellement de part et d'autre du plan médian Δ_2 du cylindre parallèle au courant général. L'arête du dièdre est soumise à une très forte aspiration.

Quand on dépasse l'écoulement critique ($V > 70$ cm/s), le remous s'allonge en même temps que le sommet s'applatit. Le profil virtuel prend la forme

d'un cylindre de section grossièrement parabolique, circonscrit à l'obstacle et admet pour plan de symétrie le plan Δ_1 passant par l'axe de l'obstacle. De plus, le sillage de l'ensemble de l'obstacle et du profil virtuel croît, déterminant ainsi l'augmentation de la résistance du cylindre en fonction du nombre de Reynolds. Le plan de symétrie Δ_1 du volume tourbillonnaire oscille constamment de part et d'autre du plan médian Δ_2.

L'expérience confirme que pour tous les corps à forme arrondie, le volume tourbillonnaire à l'aval de l'écoulement correspondant au nombre de Reynolds critique, est constitué par des remous en forme de profils virtuels de moindre résistance. Les corps carénés de faible résistance aux grands nombres de Reynolds se rapprochent de tels profils.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) A. Foch et Ch. Chartier, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1178.

(2) M. Luntz, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 439.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

MAGNÉTO-HYDRODYNAMIQUE — *Analogies et différences dans les tourbillons et champ magnétique.* Note (*) de M. **John Carstoiu**, transmise par M. Henri Villat.

1. L'analogie entre les équations régissant le tourbillon dans la mécanique des fluides et celles satisfaites par le champ magnétique dans la magnétodynamique des fluides a été remarquée par plusieurs chercheurs; [*cf.* C. Truesdell [1], W. M. Elsasser [2] T. G. Cowling [3].] On peut donc étendre *mutatis mutandis* les résultats classiques de la théorie des tourbillons au champ magnétique. Nous étudions ici plus en détail l'équation régissant le champ magnétique dans un fluide (parfait ou visqueux) *parfaitement conducteur* quand on néglige le courant de déplacement de Maxwell, en soulignant quelques nouvelles analogies et différences avec le cas des tourbillons.

2. Considérons donc l'équation

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{H_i}{\rho}\right)=\frac{H_j}{\rho}\frac{\partial v_i}{\partial x_j} \qquad (i, j=1, 2, 3), \tag{1}$$

où H_i, v_i et ρ désignent respectivement le champ magnétique, la vitesse d'une particule et la densité du fluide au point x_i et d/dt est l'*opérateur mobile.* L'équation (1) est l'analogue des équations de Helmholtz pour le tourbillon ω_i dans la mécanique ordinaire des fluides (*parfaits*), à savoir [4]

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\omega_i}{\rho}\right)=\frac{\omega_j}{\rho}\frac{\partial v_i}{\partial x_j}. \tag{2}$$

Or nous avons montré que l'équation (2) peut s'écrire [5]

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\omega_i}{\rho}\right)=\frac{1}{2\rho}\frac{\partial F}{\partial \omega_i}, \tag{3}$$

avec

$$F=e_{ij}\omega_i\omega_j, \tag{4}$$

$$e_{ij}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j}+\frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right), \tag{5}$$

où e_{ij} est la vitesse de déformation. D'une manière analogue, on peut écrire l'équation (1) sous la forme suivante :

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{H_i}{\rho}\right)=\frac{H_j}{\rho}\omega_{ij}+\frac{1}{2\rho}\frac{\partial G}{\partial H_i}, \tag{6}$$

avec

$$G=e_{ij}H_iH_j, \tag{7}$$

$$\omega_{ij}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j}-\frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right), \tag{8}$$

ou, vectoriellement

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\vec{H}}{\rho}\right) = \vec{\omega} \wedge \frac{\vec{H}}{\rho} + \frac{1}{2\rho}\,\mathrm{Grad}_{H}\,\vec{H}, \tag{9}$$

le gradient étant calculé par rapport à H_i (x_i fixes). L'équation (9) montre que la dérivée totale par rapport au temps du champ magnétique résulte : (*a*) *d'une rotation du champ avec la particule*; (*b*) *du déplacement du champ, correspondant à la déformation de l'élément fluide, dans la direction de la normale à la quadrique du système* $e_{ij}\, X_i X_j = \mathrm{Cte}$, *sur laquelle se trouve son extrémité.*

Notre description cinématique formule, d'une part, sous une forme différentielle, le théorème intégral de M. Elsasser ([6]) sur la rotation du champ magnétique; d'autre part, l'interprétation des termes résultant de la vitesse de déformation diffère de celle donnée par M. Elsasser. La formule (9) est à comparer avec la formule de Stokes ([7])

3. Le cas limite d'un mouvement rigide d'ensemble de la masse fluide présente quelque intérêt. La formule (9) donne, dans ce cas, $\left[e_{ij} = 0,\ \vec{\omega} = \vec{\Omega}(t)\right]$

$$\frac{d\vec{H}}{dt} = \vec{\Omega} \wedge \vec{H}, \tag{10}$$

où $\vec{\Omega}(t)$ représente la rotation instantanée de la masse fluide. L'équation (10) a comme conséquence

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\Omega} \wedge \vec{J}, \tag{11}$$

où $\vec{J}$ est la densité de courant. On a

$$H = \mathrm{Cte}, \tag{12}$$

$$J = \mathrm{Cte}. \tag{13}$$

D'autre part, il vient

$$\vec{H}.\vec{J} = \mathrm{Cte}. \tag{14}$$

Les équations (12)-(14) montrent que l'angle entre $\vec{H}$ et $\vec{J}$ reste constant. En particulier, si à un instant donné cet angle est nul, il restera constamment nul. On aboutit ainsi à un *théorème de conservation d'un champ magnétique à force libre.*

Ce théorème peut aussi être démontré en remarquant que les équations (10) et (11) entraînent

$$\frac{d}{dt}(\vec{J} \wedge \vec{H}) = \vec{\Omega} \wedge (\vec{J} \wedge \vec{H}). \tag{15}$$

Il est facile de voir que l'existence d'un champ magnétique à force libre implique nécessairement $\vec{\Omega} = \mathrm{Cte}$.

4. Considérons le vecteur $\vec{w} = \vec{H} \wedge \vec{dr}$, qui est l'analogue du vecteur $\vec{\omega} \wedge \vec{dr}$ introduit auparavant dans notre Thèse. Calculons ce vecteur en suivant une particule fluide dans son mouvement. On a

$$dx_i = \frac{\partial x_i}{\partial x_j^0} dx_j^0 \tag{16}$$

où l'indice zéro indique des valeurs initiales.

D'autre part, l'équation (1) implique

$$\frac{H_k}{\rho} = \frac{H_m^0}{\rho^0} \frac{\partial x_k}{\partial x_m^0} \tag{17}$$

qui est l'analogue des équations de Cauchy. Une combinaison simple des équations (16) et (17) donne

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{w_1}{\rho} = \dfrac{w_1^0}{\rho^0} \dfrac{D(x_2, x_3)}{D(x_2^0, x_3^0)} + \dfrac{w_2^0}{\rho^0} \dfrac{D(x_2, x_3)}{D(x_3^0, x_1^0)} + \dfrac{w_3^0}{\rho^0} \dfrac{D(x_2, x_3)}{D(x_1^0, x_2^0)}, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{array}\right. \tag{18}$$

d'où l'on tire

$$w_i^0 = w_j^0 \frac{\partial x_j}{\partial x_i^0}. \tag{19}$$

Les équations (18) montrent que : (*a*) *une ligne de force se conserve en tant que ligne fluide*; (*b*) *une surface fluide normale à* $t = t^0$ *au vecteur* $\vec{w}^0$ *restera constamment normale au vecteur* $\vec{w}$ *aux mêmes points matériels.* On a de plus la formule

$$\frac{\rho}{\rho_0} \frac{d\sigma}{d\sigma^0} = \frac{w}{w^0}, \tag{20}$$

$d\sigma$ et $d\sigma^0$ désignant des éléments d'aire correspondants. On trouvera le détail de calculs analogues dans notre Mémoire cité et dans l'intéressant Ouvrage de M. Truesdell sur *The Kinematics of Vorticity* ([8]).

(*) Séance du 18 juillet 1960.

([1]) *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 823.

([2]) *Voir* notamment : *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 135.

([3]) *Magnétohydro-Dynamics, Interscience Tracts on Physics and Astronomy*, n° 4, Interscience publishers, New York and London, 1957.

([4]) *Voir* par exemple, H. VILLAT, *Leçons sur la théorie des tourbillons*, Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1930, p. 4.

([5]) *Thèse*, Faculté des Sciences de Paris, 1948 (non publiée); *voir* aussi notre Mémoire : *J. Rational Mech. Anal.*, 3, 1954, p. 691.

([6]) *Phys. Rev.*, 70, 1946, *voir* p. 205 et *ibid.*, 72, 1947, p. 828.

([7]) *Voir* par exemple, J. PÉRÈS, *Cours de mécanique des fluides*, Gauthier-Villars, Paris 1936, p. 23.

([8]) *Indiana University Publications*, Science series, n° 19, Indiana University Press, Bloomington, Indiana, 1954, *voir* p. 159.

ASTRONOMIE. — *Étude de l'absorption interstellaire dans la* Selected Area 19. Note (*) de Mme **Marcelle Duflot**, présentée par M. André Danjon.

La *Selected Area* 19 a été séparée en quatre régions d'absorption différente. Quelques étoiles lointaines permettent une évaluation grossière de l'absorption dans le bras de *Persée*.

Dans le but d'exploiter certains résultats de mesures de vitesses radiales obtenus aux prismes objectifs de l'Observatoire de Haute-Provence, nous avons cherché à connaître l'absorption interstellaire dans la *Selected Area* 19 ($\alpha_{1950} = 23$ h 25 m, 9, $\delta_{1950} = +59°47'$). De nombreux auteurs, dont nous citerons B. J. Bok, W. Becker, T. Elvius, E. K. Kharadze, P. J. Van Rhijn, ont déjà étudié cette aire, mais sur des zones moins étendues que la nôtre, qui mesure 12 degrés carrés. Or l'aspect d'une carte de la région montre de façon évidente qu'il est impossible d'admettre la même absorption pour toute l'aire qui semble traversée par un « couloir » très absorbé. Nous avons donc reconsidéré le problème en séparant l'aire en différentes régions. Le travail a été conduit de la façon suivante :

1° De très bons spectres bien élargis obtenus avec le petit prisme objectif de 15 cm de diamètre nous ont permis de déterminer les types spectraux et les classes de luminosité des étoiles jusqu'à la magnitude photographique 10,0 environ.

2° Pour ces mêmes étoiles R. Bouigue ([1]) a déterminé photoélectriquement les magnitudes B et V dans le système de H. L. Johnson et W. W. Morgan ([2]).

3° Nous avons alors essayé de déterminer les distances de nos étoiles par la formule habituelle $\log r = 0{,}2\,(m_v - M_v + 5 - 3E)$, où m_v et M_v sont les magnitudes visuelles apparente et absolue et E l'excès de couleur. Nous avons arrondi à 3 le facteur qui multiplie E pour tenir compte de l'absorption interstellaire, pensant qu'une plus grande précision serait illusoire. Nous avons utilisé les magnitudes absolues et les indices de couleur normaux indiqués par H. L. Johnson et B. Iriarte ([3]) pour les étoiles des premiers types spectraux et ceux indiqués par P. P. Parenago ([4]) pour les derniers types.

Quatre régions d'obscurcissement différent ont pu ainsi être séparées dont nous donnons d'une part la répartition sur une carte (*fig.* 1) et, d'autre part, l'excès de couleur en fonction de la distance (*fig.* 2). Au début de notre travail les contours I et II n'avaient pas été tracés et seule la région IV avait pu être isolée en tenant compte de l'aspect d'une photographie. Cependant les forts excès de couleur trouvés pour quelques étoiles nous ont montré qu'il fallait subdiviser la région la plus absorbée. Les contours I et II englobent les étoiles dont les résultats numériques sont homogènes. Nous constatons que les résultats obtenus ne nous renseignent que pour des distances inférieures à 650 parsecs. Huit de nos étoiles seulement sont lointaines et la détermination de leur distance est difficile. Nous avons essayé de compléter nos résultats à l'aide des

déterminations de W. A. Hiltner ([5]). Mais les étoiles ne sont groupées ni en direction ni en profondeur et la matière interstellaire est certainement trop hétérogène. Cependant, d'après les renseignements fournis par la Radioastronomie ([6]) dans la direction de la *Selected Area* 19, les étoiles jusqu'à environ 1 kparsec sont dans le bras spiral d'*Orion* tandis que le bras spiral de *Persée* commence vers 2 kparsecs. Nos déterminations de distance ne nous donnent effectivement pas d'étoiles entre 1250 et 1900 parsecs, ce qui

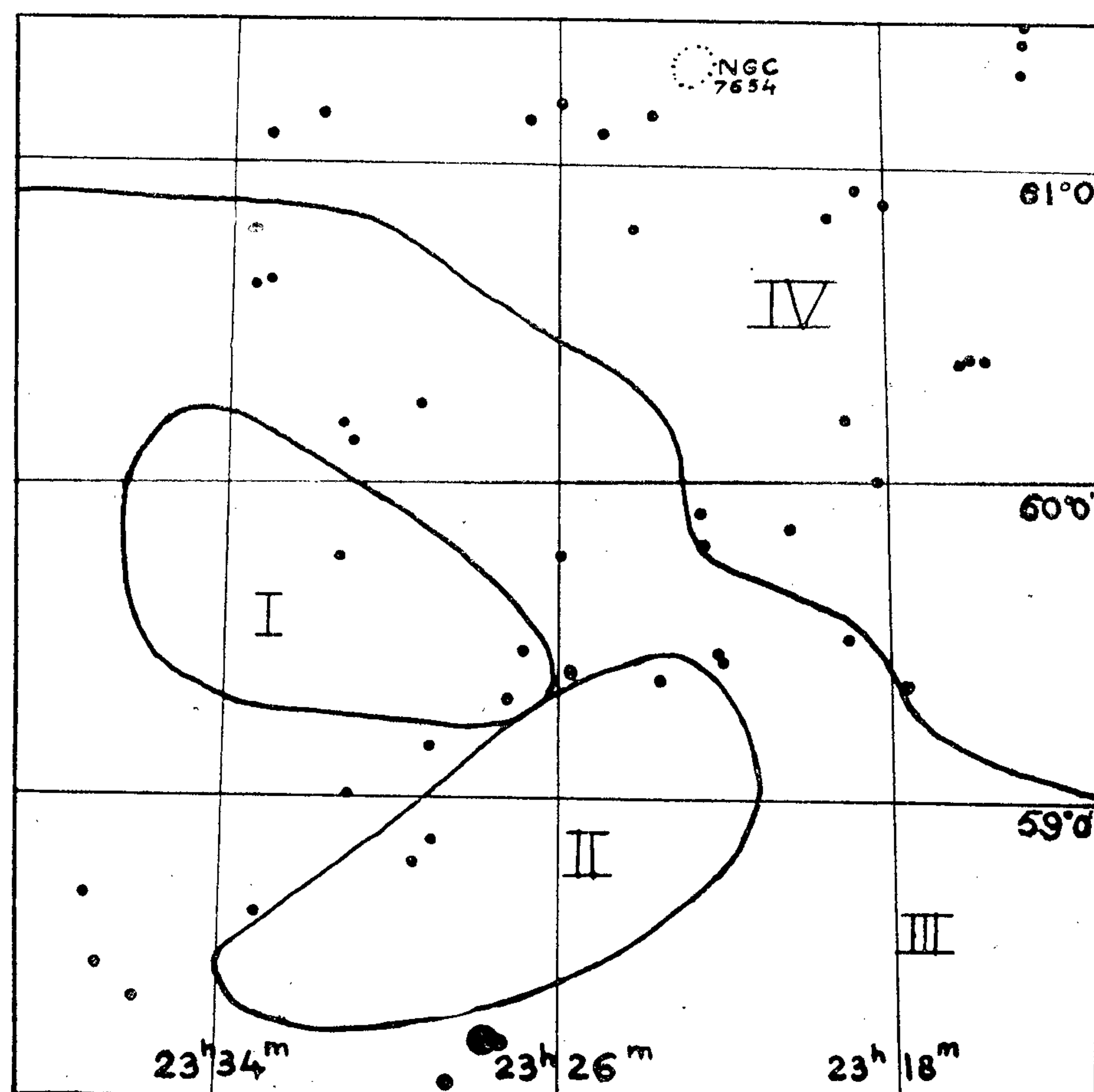


Fig. 1.

semble en bon accord. Nous nous contenterons de déterminer l'excès de couleur moyen pour l'ensemble des étoiles du deuxième bras. On trouve $\overline{E} = 0,84$ m, soit une absorption visuelle totale de 2,5 m. Nous résumons nos résultats dans le tableau suivant.

Absorption visuelle en magnitude.

		Régions			
	r (parsecs).	I.	II.	III.	IV.
Bras spiral du Soleil (*Orion*).	0 à 150	0	0	0	0
	150 200	2,2	1,3	0	0
	200 300	2,2	1,3	0,4	0
	300 400	2,2	1,3	?	de 0 à 0,7
	400 500	2,2	1,3	?	0,7
	500 1000	?	?	?	0,7
Bras spiral de *Persée*.........	à partir de 2000	?	2,5 (II à IV)		

Les étoiles que nous avons situées dans le bras de *Persée* ont une vitesse radiale moyenne, corrigée du mouvement du Soleil vers son apex, de —57 km/s. Dans la même direction G. Courtès ([7]) a comparé les vitesses radiales des

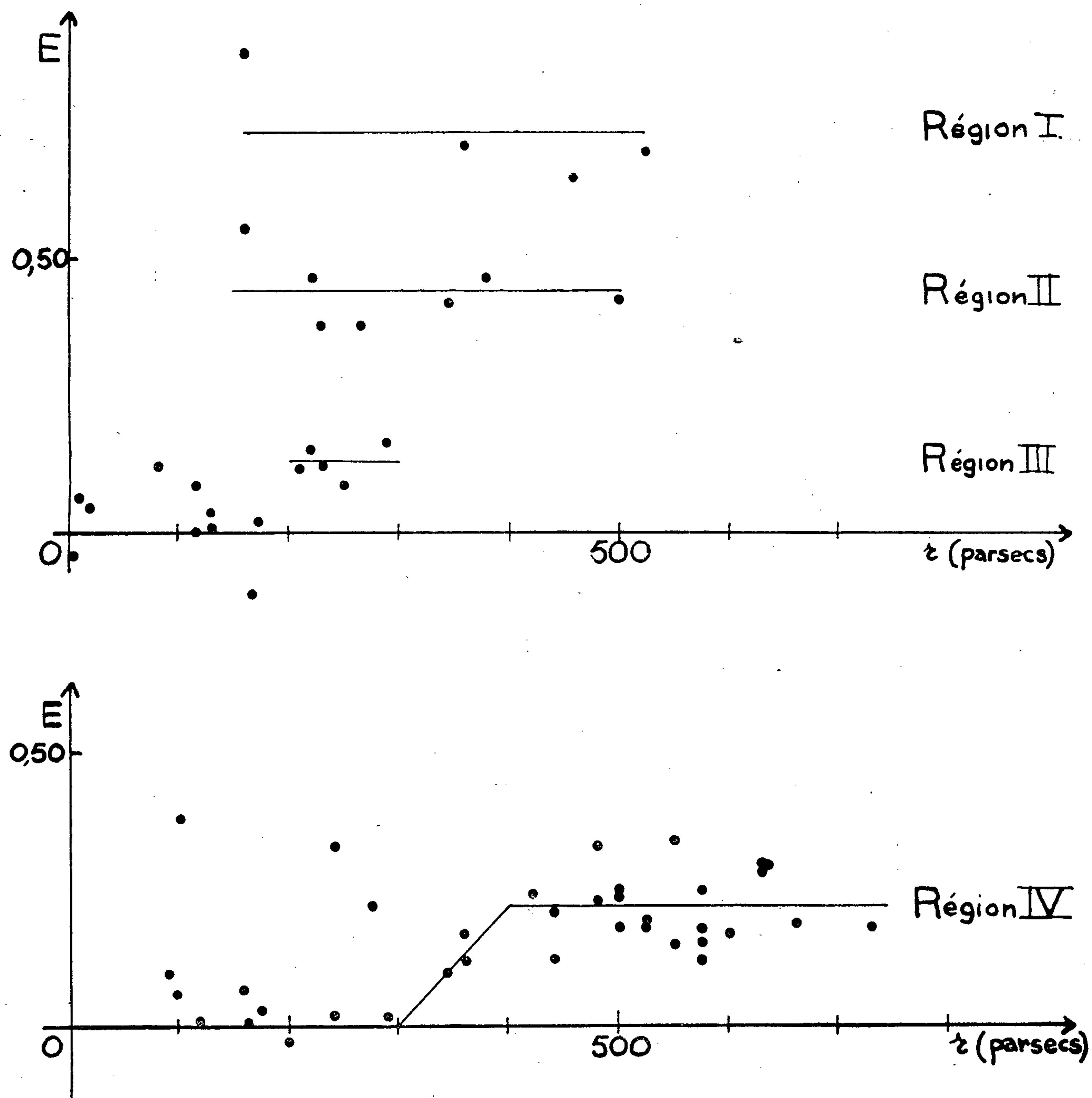


Fig. 2.

régions H I et H II (NGC 7635) interprétées comme rotation différentielle de la Galaxie. Il est intéressant de constater la concordance de l'ensemble des résultats.

(*) Séance du 11 juillet 1960.
([1]) R. Bouigue, *Publ. Obs. Haute-Provence*, **4**, n° 52, 1959.
([2]) H. L. Johnson et W. W. Morgan, *Ap. J.*, **117**, 1953, p. 313.
([3]) H. L. Johnson et B. Iriarte, *Lowell Observatory*, Bulletin n° 91, IV, n° 3, 1958.
([4]) P. P. Parenago, *Astr. Zh. S. S. S. R.*, **35**, n° 2, 1958, p. 169.
([5]) W. A. Hiltner, *Ap. J.*, Suppl. II, n° 24, 1956, p. 389.
([6]) C. A. Muller et G. Westerhout, *B. A. N.*, 13, n° 475, 1957, p. 151.
([7]) G. Courtès, *Comptes rendus*, **248**, 1959, p. 2953; *Publ. Obs. Haute-Provence*, **4**, n° 44, 1959.

ASTROPHYSIQUE. — *Observations photoélectriques en trois couleurs* (*U. B. V.*) *de galaxies des classes* D *et* E. Note (*) de M. **Joseph-Henri Bigay**, présentée par M. André Danjon.

On a mesuré les magnitudes V et les indices de couleur B-V et U-B de galaxies des classes D et E, avec une série de diaphragmes de diamètres croissants. La relation entre les indices U-B et B-V fait apparaître l'existence d'une séquence principale des galaxies parallèle à la séquence principale des étoiles.

1. Au cours du printemps de 1960, nous avons déterminé les magnitudes photovisuelles V et les indices de couleur B-V et U-B d'une vingtaine de galaxies appartenant aux classes D et E, dans la nouvelle classification de Morgan ([1]). Les mesures ont été faites avec le télescope Cassegrain de 81 cm de l'Observatoire de Haute-Provence. Le photomètre photoélectrique équipé avec un photomultiplicateur cæsium-antimoine à 19 étages, de A. Lallemand, a déjà été décrit ([2]), ainsi que les filtres utilisés pour les mesures U. B. V. ([3]). Le raccordement au système photométrique de Johnson et Morgan ([4]) a été effectué en utilisant les étoiles standard 9, 11, 27, 34, 39 et 40 de l'amas M 39. Les coefficients d'absorption atmosphérique ont été obtenus, chaque nuit, pour les trois couleurs, par la méthode de Bouguer et les magnitudes sont ramenées hors de l'atmosphère.

L'observation avec un diaphragme déterminé consiste à enregistrer pendant 1 m environ successivement à travers chacun des trois filtres, le signal relatif à la nébuleuse, puis celui relatif à un premier fond de ciel et enfin celui d'un deuxième fond de ciel, grossièrement symétrique du premier par rapport à la nébuleuse. Ces mesures sont ensuite répétées avec chacun des diaphragmes choisis, en général 4 ou 5, parfois 6, de diamètres croissants. Ainsi, l'étude complète d'une seule galaxie exige près de 1 h d'observation; elle est recommencée de façon identique au cours d'une autre nuit, afin de disposer pour chaque objet d'au moins deux mesures indépendantes, avec les mêmes diaphragmes. L'erreur moyenne probable d'une observation est $\pm$ 0,04 magn. sur V, $\pm$ 0,03 sur B-V et $\pm$ 0,07 sur U-B. La forte correction due à la luminance du ciel nocturne, surtout pour les mesures ultraviolettes, ne permet pas d'atteindre une plus grande précision.

2. On a porté sur la figure 1 les magnitudes V de chaque galaxie en fonction des diamètres des différents diaphragmes utilisés. Les points relatifs à une même galaxie peuvent être reliés entre eux par une courbe en général très régulière qui décroît jusqu'à un minimum correspondant à la magnitude *totale*. Dans quelques cas : N. G. C. 3640, 4636, 4831, 5273 et 5846, la courbe n'a pas encore atteint tout à fait son minimum : le plus

grand diaphragme employé est encore trop petit et une petite extrapolation est nécessaire pour atteindre la magnitude totale. Les diamètres apparents donnés dans les catalogues sont, en général, très inférieurs aux diamètres angulaires de nos plus grands diaphragmes, ce qui indique que les galaxies elliptiques sont beaucoup plus étendues qu'on le croyait primi-

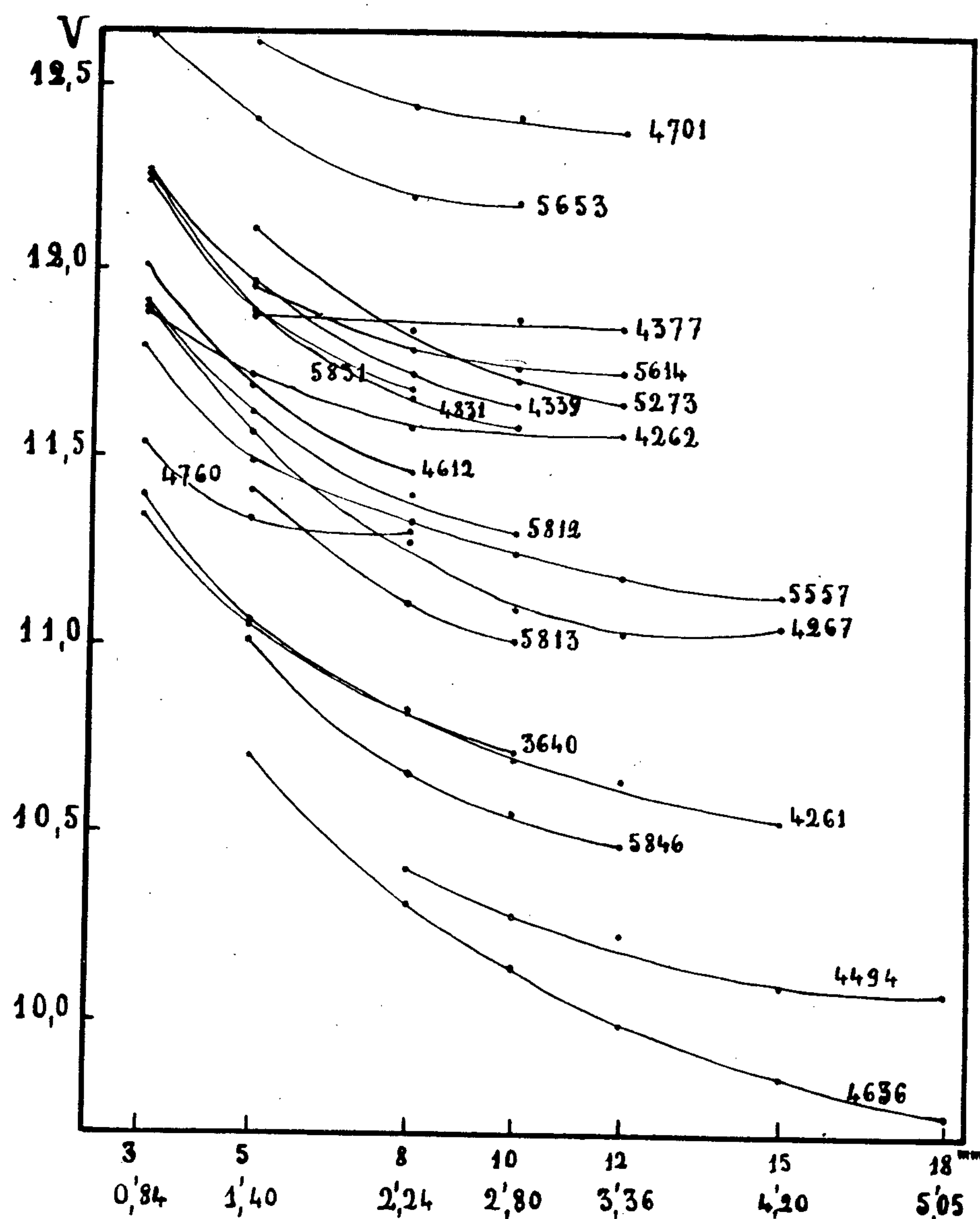


Fig. 1.

tivement. Il est même probable que dans les amas richement peuplés, tels que ceux de *Coma Berenices* ou de *Corona Borealis* par exemple, les régions périphériques extrêmement ténues, mais très étendues, ne laissent pratiquement plus d'intervalle libre entre elles, ce qui rend difficile la détermination des magnitudes totales.

3. La figure 2 représente la relation entre les indices de couleur U-B et B-V. La position de la séquence principale des étoiles est représentée par la droite en tirets. Les points figurant les galaxies se groupent assez bien le long de la droite en trait plein, qu'on peut appeler séquence principale des galaxies et dont l'équation déterminée par la méthode de Hertzsprung est

$$\text{U-B} = -2{,}02(\text{B-V}) + 1{,}38 \qquad \text{e.m.} = \pm 0{,}14.$$

Ces deux droites sont très sensiblement parallèles et il existe entre elles un décalage de 0,11 magn. environ qui est dû probablement pour une très large part au mélange des types spectraux et des classes de luminosité dans la population stellaire des galaxies. Les elliptiques (E) occupent principalement la partie inférieure droite de la séquence, tandis que les galaxies de la classe (D) se groupent en haut et à gauche. Ces résultats

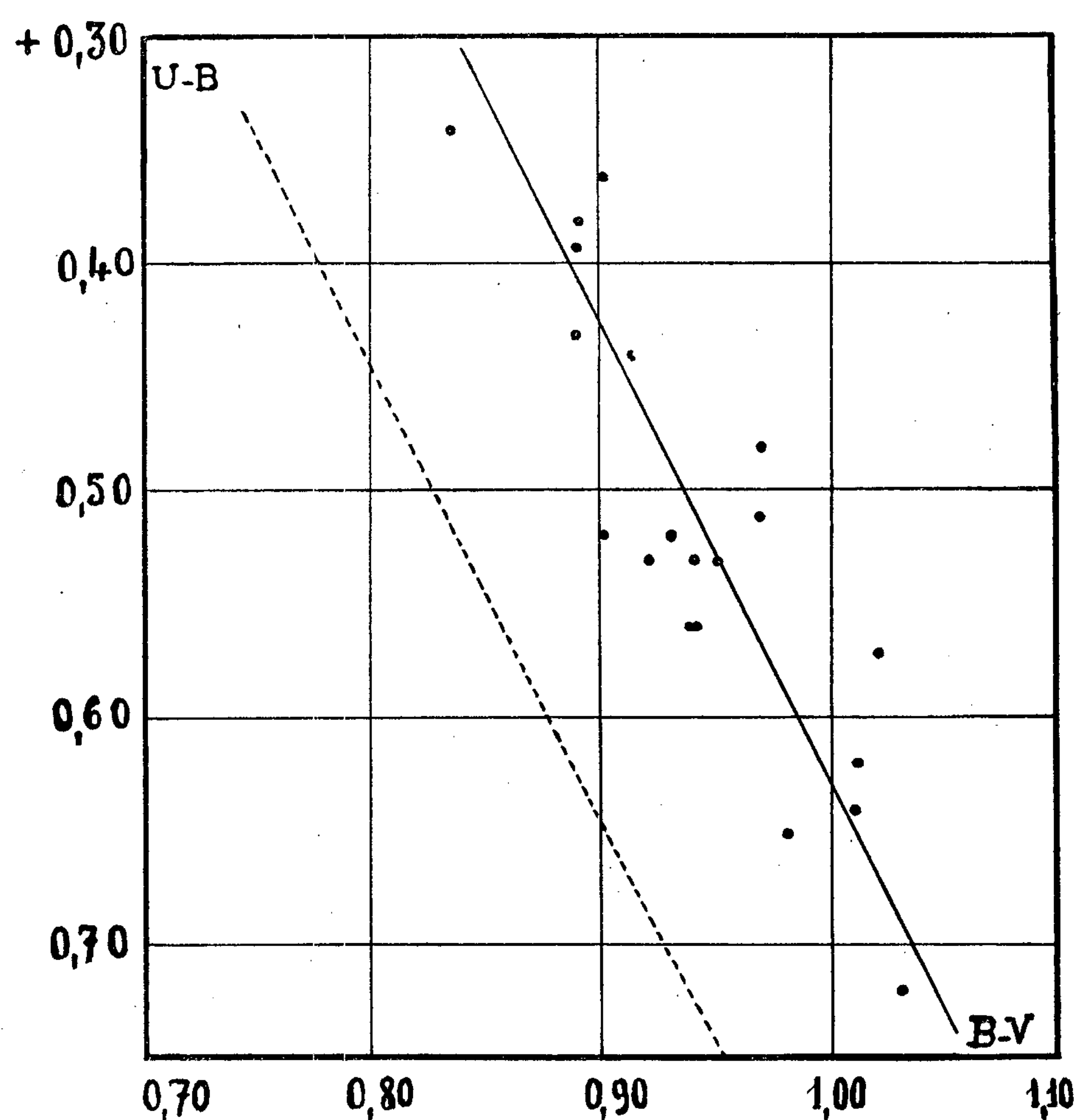


Fig. 2.

sont en excellent accord avec ceux obtenus par G. de Vaucouleurs dans un travail analogue qu'il vient de publier (5) et qui concerne les galaxies de toutes classes.

(*) Séance du 18 juillet 1960.
(1) *Publications Astronomical Society Pacific*, 70, 1958, p. 364 et 71, 1959, p. 394.
(2) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2162.
(3) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 816.
(4) *Astrophys. J.*, 117, 1953, p. 313.
(5) *Lowell Observatory Bulletin*, 97, nº 9, p. 105.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la résolution de l'équation de Fokker-Planck d'un plasma*. Note (*) de M. **Mircea Drăganu**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne une méthode de résolution pour l'équation de Fokker-Planck d'un plasma en coordonnées polaires, sans symétrie azimutale, en développant la solution en série d'harmoniques sphériques.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons calculé l'expression en coordonnées polaires, sans symétrie azimutale, de l'équation de Fokker-Planck d'un plasma complètement ionisée, en partant de l'équation générale établie par Rosenbluth, Mac Donald et Judd ([2]). On remarque bien, que dans ces équations, à côté de la fonction de distribution f_a, surviennent aussi les fonctions h_a et g données par les relations [*voir* ([2]), form. (19)] :

$$(1)\qquad h_a(\vec{v}) = \sum_b \frac{m_a + m_b}{m_a} \int \frac{f_b(\vec{v}')}{|\vec{v} - \vec{v}'|} d\vec{v}',$$

$$(2)\qquad g(\vec{v}) = \sum_b \int f_b(\vec{v}') |\vec{v} - \vec{v}'| d\vec{v}'.$$

Comme la solution de l'équation de Fokker-Planck en coordonnées polaires [*voir* ([1]), form. (9)] peut être développée en série de fonctions sphériques superficielles de la manière suivante :

$$(3)\qquad f_a(v, \mu, \varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{n} \{ a_{nk}^{(a)}(v) Y_{nk}^{(p)}(\mu, \varphi) + c_{nk}^{(a)}(v) Y_{nk}^{(i)}(\mu, \varphi) \},$$

on peut aussi écrire

$$(4)\qquad h_a(v, \mu, \varphi) = \sum_o \frac{m_a + m_b}{m_a} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{n} \{ A_{nk}^{(b)}(v) Y_{nk}^{(p)}(\mu, \varphi) + C_{nk}^{(b)}(v) Y_{nk}^{(i)}(\mu, \varphi) \},$$

et

$$(5)\qquad g(v, \mu, \varphi) = \sum_b \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{n} \{ B_{nk}^{(b)}(v) Y_{nk}^{(p)}(\mu, \varphi) + D_{nk}^{(b)}(v) Y_{nk}^{(i)}(\mu, \varphi) \},$$

où l'on a

$$(6)\qquad Y_{nk}^{(p)}(\mu, \varphi) = \cos k\varphi \, P_n^k(\mu), \qquad Y_{nk}^{(i)}(\mu, \varphi) = \sin k\varphi \, P_n^k(\mu).$$

Les formules (1) et (2) de plus haut nous permettent alors d'exprimer les coefficients $A_{nk}^{(a)}$, $B_{nk}^{(b)}$, $C_{nk}^{(a)}$, $D_{nk}^{(a)}$ en fonction des coefficients $a_{nk}^{(a)}$ et $c_{nk}^{(a)}$.

A ce but, on développe dans (1) la fonction $1/|\vec{v} - \vec{v}'|$ en série de polynomes de Legendre, en utilisant les formules bien connues

$$(7)\qquad \begin{cases} \dfrac{1}{|\vec{v} - \vec{v}'|} = \displaystyle\sum_{m=0}^{\infty} P_m(\cos\gamma) \frac{(v')^m}{v^{m+1}} & \text{si} \quad v' < v, \\[2ex] \dfrac{1}{|\vec{v} - \vec{v}'|} = \displaystyle\sum_{m=0}^{\infty} P_m(\cos\gamma) \frac{v^m}{(v')^{m+1}} & \text{si} \quad v' > v \end{cases}$$

et, après l'introduction des développements (3) et (4) dans (1), on applique aux termes qui contiennent les fonctions $Y_{mk}^{(p)}$, $Y_{mk}^{(i)}$ la relation

$$(8)\qquad \int_0^{2\pi}\int_{-1}^{+1} Y_n(\mu', \varphi')\, P_m(\cos\gamma)\, d\mu'\, d\varphi' = \begin{cases} \dfrac{4\pi}{2n+1} Y_m(\mu, \varphi) & \text{si } m = n, \\ 0 & \text{si } m \neq n, \end{cases}$$

valable pour toute harmonique sphérique. On parvient ainsi facilement aux formules suivantes :

$$(9)\qquad \begin{cases} A_{nk}^{(a)}(\rho) = \dfrac{4\pi}{2n+1}\left\{\displaystyle\int_0^{\rho} a_{nk}^{(a)}(\rho')\frac{(\rho')^{n+2}}{\rho^{n+1}}\, d\rho' + \int_{\rho}^{\infty} a_{nk}^{(a)}(\rho')\frac{\rho^n}{(\rho')^{n-1}}\, d\rho'\right\} \\ \text{pour } n = 0, 1, 2, \ldots;\ k = 0, 1, 2, \ldots; \end{cases}$$

$$(10)\qquad \begin{cases} C_{nk}^{(a)}(\rho) = \dfrac{4\pi}{2n+1}\left\{\displaystyle\int_0^{\rho} c_{nk}^{(a)}(\rho')\frac{(\rho')^{n+2}}{\rho^{n+1}}\, d\rho' + \int_{\rho}^{\infty} c_{nk}^{(a)}(\rho')\frac{\rho^n}{(\rho')^{n-1}}\, d\rho'\right\} \\ \text{pour } n = 1, 2, \ldots;\ k = 1, 2, \ldots. \end{cases}$$

Pour calculer les coefficients $B_{nk}^{(a)}$ et $D_{nk}^{(a)}$ on amplifie d'abord dans la formule (2) sous le signe de l'intégration par $|\vec{\rho} - \vec{\rho}'|$, puis on développe d'après (7) la fonction $1/|\vec{\rho} - \vec{\rho}|$ qui s'est ainsi introduite. On obtient alors

$$(11)\qquad \begin{cases} |\vec{\rho} - \vec{\rho}'| = (\rho^2 + \rho'^2 - 2\rho\rho'\cos\gamma)\displaystyle\sum_m P_m(\cos\gamma)\frac{(\rho')^m}{\rho^{m+1}} & \text{si } \rho' < \rho, \\ |\vec{\rho} - \vec{\rho}'| = (\rho^2 + \rho'^2 - 2\rho\rho'\cos\gamma)\displaystyle\sum_m P_m(\cos\gamma)\frac{\rho^m}{(\rho')^{m+1}} & \text{si } \rho' > \rho. \end{cases}$$

On tient encore compte dans les seconds membres de ces formules, de la relation

$$(12)\qquad (2m+1)\, x P_m(x) = (m+1)\, P_{m+1}(x) + m\, P_{m-1}(x),$$

où l'on fait $x = \cos\gamma$, et l'on introduit dans (2) ce qu'on obtient de cette manière, ainsi que les développements (3) et (5). En faisant ensuite usage de (8), on parvient tout de suite aux relations

$$(13)\qquad \begin{cases} B_{nk}^{(a)}(\rho) = -\dfrac{4\pi}{4n^2-1}\left\{\displaystyle\int_0^{\rho} a_{nk}^{(a)}(\rho')\frac{(\rho')^{n+2}}{\rho^{n-1}}\left(1 - \frac{n-\frac{1}{2}}{n+\frac{3}{2}}\frac{(\rho')^2}{\rho^2}\right) d\rho' \right. \\ \qquad\left. + \displaystyle\int_{\rho}^{\infty} a_{nk}^{(a)}(\rho')\frac{\rho^n}{(\rho')^{n-3}}\left(1 - \frac{n-\frac{1}{2}}{n+\frac{3}{2}}\frac{\rho^2}{(\rho')^2}\right) d\rho'\right\} \\ \text{pour } n = 0, 1, 2, \ldots;\ k = 0, 1, 2, \ldots; \end{cases}$$

$$(14)\qquad \begin{cases} D_{nk}^{(a)}(\rho) = -\dfrac{4\pi}{4n^2-1}\left\{\displaystyle\int_0^{\rho} c_{nk}^{(a)}(\rho')\frac{(\rho')^{n+2}}{\rho^{n-1}}\left(1 - \frac{n-\frac{1}{2}}{n+\frac{3}{2}}\frac{(\rho')^2}{\rho^2}\right) d\rho' \right. \\ \qquad\left. + \displaystyle\int_{\rho}^{\infty} c_{nk}^{(b)}(\rho')\frac{\rho^n}{(\rho')^{n-3}}\left(1 - \frac{n-\frac{1}{2}}{n+\frac{3}{2}}\frac{\rho^2}{(\rho')^2}\right) d\rho'\right\} \\ \text{pour } n = 1, 2, \ldots;\ k = 1, 2, \ldots. \end{cases}$$

Les relations (9), (10), (13) et (14) sont tout à fait analogues aux relations obtenues, par une méthode différente, par Rosenbluth, Mac Donald et Judd [(2), form. (40) et (45)] dans le cas particulier de l'existence d'une symétrie azimutale et coïncident pour la seule valeur $k = 0$ avec les résultats de ces auteurs.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) M. Drăganu, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2519.

(2) M. N. Rosenbluth, W. M. Mac Donald et D. L. Judd, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 1.

THERMODYNAMIQUE. — *Relation entre pression moléculaire et pression interne*. Note (*) de MM. **André Brin** et **Roger Mérigoux**, présentée par M. Francis Perrin.

On démontre une relation entre pression moléculaire et pression interne, et une relation entre la fonction de répartition et ses dérivées. On donne les expressions des dérivées de la pression moléculaire en fonction des coefficients de dilatation et de compressibilité.

Dans un fluide en équilibre la pression hydrostatique (ou pression transmise) p, la pression cinétique nkT et la pression moléculaire Π sont liées par la relation

$$p = nkT - \Pi; \tag{1}$$

la pression moléculaire Π provenant des interactions entre molécules.

Pour les N molécules d'une mole l'équation (1) s'écrit, en introduisant le volume V,

$$pV = RT - V\Pi(V, T). \tag{2}$$

La pression interne p_i est introduite en thermodynamique dans l'expression de la différentielle de l'énergie interne U :

$$dU = c\,dT + p_i\,dV = c\,dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV. \tag{3}$$

En dérivant à volume constant l'équation d'état (2), on obtient

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} - \frac{\partial \Pi}{\partial T},$$

et finalement

$$p_i = \Pi - T\frac{\partial \Pi}{\partial T}; \tag{4}$$

équation qui relie la pression moléculaire et la pression interne.

On peut également remarquer que la pression interne peut s'exprimer par

$$p_i = \frac{k}{\chi}T - p = \Pi - T\frac{\partial \Pi}{\partial T},$$

où k est le coefficient de dilatation et χ le coefficient de compressibilité à température constante.

On constate, en dérivant l'équation d'état à pression constante, qu'on obtient

$$\frac{1}{\chi} - p = \Pi + V\frac{\partial \Pi}{\partial V}.$$

Les dérivées de la pression moléculaire s'expriment donc par

$$(5)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial \Pi}{\partial T} &= \frac{R}{V} - \frac{k}{\chi}, \\ \frac{\partial \Pi}{\partial V} &= -\frac{RT}{V^2} + \frac{1}{\chi V}. \end{aligned}\right.$$

Cas des forces centrales. — Dans ce cas, si les interactions entre molécules sont binaires, l'énergie interne U et la pression moléculaire Π s'expriment à partir de la loi de force et de la fonction de répartition. La force $f(r)$ entre deux molécules dont les centres sont distants de r dérive d'un potentiel $\varepsilon(r)$; la fonction de répartition g est telle que la probabilité de trouver le centre d'une molécule à la distance r d'une autre molécule est égale à

$$4\pi r^2 dr\, g(r, V, T).$$

On obtient

$$U = \frac{3}{2} NkT + 2\pi \frac{N^2}{V}\int_0^\infty r^2 g(r, V, T)\,\varepsilon(r)\,dr,$$

$$\Pi = \frac{2\pi}{3}\frac{N^2}{V^2}\int_0^\infty r^3 g(r, V, T) f(r)\,dr.$$

L'expression de p_i est alors

$$p_i = 2\pi \frac{N^2}{V^2}\int_0^\infty r^2 \varepsilon(r)\left[-g + V\frac{\partial g}{\partial V}\right] dr.$$

En appliquant la relation (4), on obtient

$$\int_0^\infty r^2\left[g - V\frac{\partial g}{\partial V}\right]\varepsilon(r)\,dr + \int_0^\infty \frac{r^3}{3}\left[g - T\frac{\partial g}{\partial T}\right]\frac{d\varepsilon}{dr}\,dr = 0,$$

relation qui donne une relation intégrale entre V, T, $\varepsilon(r)$ et la fonction de répartition des molécules.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

ACOUSTIQUE. — *Signaux microbarographiques en rapport avec les grands séismes du Chili.* Note de MM. **Jean Écollan** et **Yves Rocard**, présentée par M. Francis Perrin.

Certains signaux aériens microbarographiques, de 25 s de période, et de 10 baryes d'amplitude, enregistrés en France, semblent avoir été engendrés par un clapotis sur la mer lié à une houle propagée par un tremblement de terre au Chili.

Le 22 mai 1960, à 20 h 05 T. U., et pendant une durée d'environ 20 mn, malgré une interruption, quatre stations microbarographiques du Service de Détection du Commissariat à l'Énergie atomique ont enregistré des trains d'ondes acoustiques assez réguliers, de 25 s de période, et d'amplitude environ 10 baryes. Ces quatre stations se trouvent être à peu près en ligne, de Berck (Pas-de-Calais) à Brétigny (banlieue sud de Paris). Deux des signaux reproduits sur la figure ci-après sont assez beaux pour être superposés. Bien que ce phénomène soit de très faible amplitude, il n'en est pas moins fort singulier.

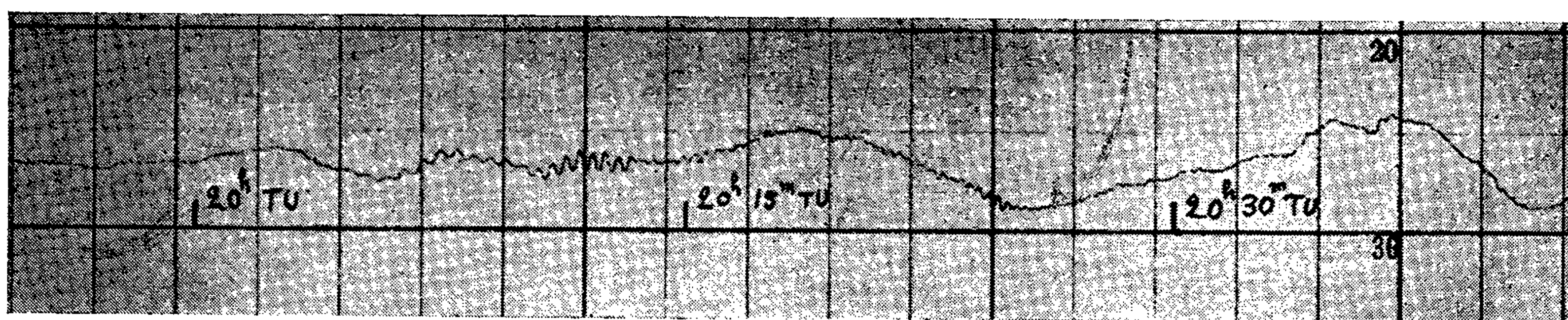
1. La simultanéité des ébranlements sur 200 km de long oblige à penser tout d'abord à une excitation identique sur toute cette ligne, pour laquelle nous ne voyons aucune cause stationnaire possible. S'il s'agit, par contre, d'une propagation d'onde, l'arrivée quasi simultanée sur toute cette ligne exige une onde venant d'une direction bien déterminée de 70° (ou l'opposé : 250°), définissant un grand cercle terrestre sur lequel on trouve le lac Balakch, la côte nord-est de l'Australie, les antipodes de la France vers la Nouvelle-Zélande, et enfin le Chili vers Valdivia. C'est sur ce grand cercle qu'il faudrait situer une source acoustique.

2. Le caractère « entretenu » du signal enregistré est très net, l'absence de composantes à plus grande période et de toute dispersion faisant varier la fréquence au cours du temps, nous fait écarter toute excitation par une source brusque (bombe atomique). Par contre, le caractère régulier de l'ondulation évoque les trains d'ondes des microséismes, tels qu'on les saisit sur les séismographes.

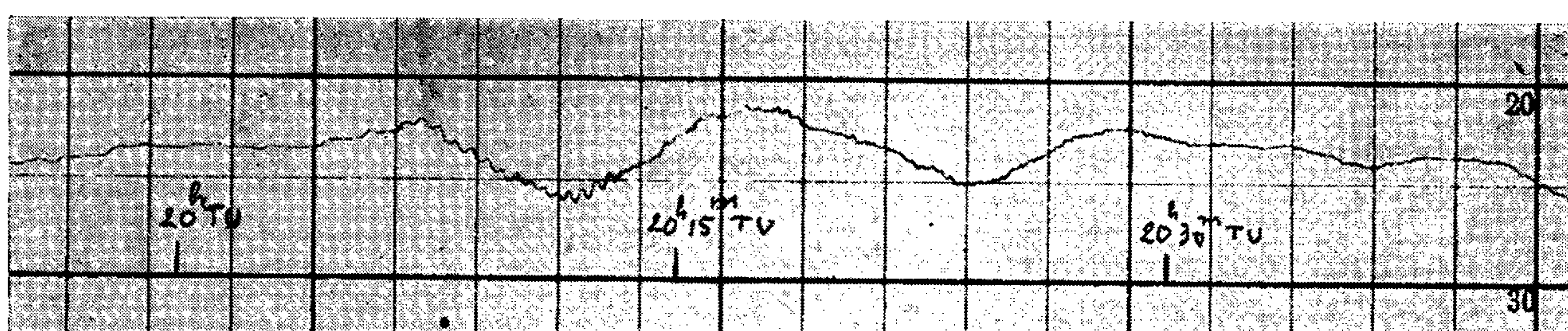
3. Nous pouvons d'ailleurs rapprocher ces ondulations d'autres très semblables, mais à 4 ou 5 s de période seulement, et d'amplitude très faible (une fraction de barye) que nous enregistrons assez souvent sur des microbarographes dits haute fréquence (en fait, recevant cette gamme de fréquence), dans des périodes où l'air est parfaitement calme au lieu d'enregistrement : il semble bien que ces ondes de 4 ou 5 s soient dues au clapotis sur la mer à des distances compatibles avec une propagation par focalisation sonore dans la haute atmosphère, donc de 200-250 km ou même de 500-600 km ([1]). On sait que ce clapotis engendre les microséismes (P. Bernard, cité dans de nombreux Ouvrages). Le même effet d'excitation

du milieu aérien, avec une pression du second ordre variant comme le carré de l'amplitude du clapotis, mais bien en phase sur des kilomètres carrés, doit donner les signaux à grande distance que nous observons.

4. Nous présentons alors la suggestion que les ondes aériennes de 25 s de période que nous avons enregistrées le 22 mai 1960 sont la réédition à grande échelle du mécanisme exposé au paragraphe précédent, avec comme origine un clapotis provoqué par les côtes de l'Est de l'Asie (Japon-Philippines) recevant une houle de période exceptionnellement longue, de deux fois 25 s, soit 50 s, identifiable à un tsunami qui, lui, a pu être engendré par un des tremblements de terre du Chili signalés à cette époque.



Station n° 1 : 50° 20′ N — 1° 41′ E (22 mai 1960).



Station n° 2 : 48° 36′ N — 2° 20′ E (22 mai 1960).

Enregistrements microbarographiques quasi simultanés obtenus en deux stations. L'amplitude maximale des petits trains d'onde de 25 s de période est d'environ 10 baryes.

Avec cette interprétation on aurait eu propagation d'un signal aérien acoustique sur environ 11000-12 000 km et d'un signal de houle de 50 s sur environ 17 000-16 000 km. La propagation aérienne demande environ 10 à 11 h, la propagation d'un tsunami du Chili à la région Japon-Philippines demande 26 à 25 h, soit qu'on prenne des formules de houle pour la calculer, soit qu'on adopte la vitesse de propagation du raz de marée connue par ses effets. Nous sommes donc conduits à rechercher une cause 35 h avant notre signal du 22 mai à 20 h T. U., ce qui nous mène au 21 mai 1960 à 10 h T. U. environ.

Or les tremblements de terre du Chili qui ont causé les grands dégats ont eu lieu respectivement le 21 mai avec début à 10 h 01, le 22 mai à 10 h 30 et le 22 mai à 18 h 53.

Il y a donc une possibilité pour que le premier séisme du 21 mai soit la cause de nos signaux du 22 mai, par le mécanisme indiqué. Cependant, le grand raz de marée qui a parcouru le Pacifique n'a eu lieu qu'à la suite

du dernier séisme, et c'est le seul qui ait causé des catastrophes. Si un jeu de vagues semblables a été mis en mouvement le 21 mai (ce dont nous n'avons pas la preuve) les amplitudes étaient beaucoup plus faibles, mais nous n'avons pas besoin de grandes amplitudes pour engendrer la propagation acoustique, seulement une bonne mise en phase par un clapotis régulier est nécessaire.

5. Nous avons bien entendu cherché si les autres séismes avaient donné des signaux semblables; un temps moins calme empêche de découvrir de faibles signaux sur nos microbarographes aux heures qui auraient pu être possibles.

Enfin, nous devons signaler que des ondes séismiques de surface, ondes de Rayleigh, ont été enregistrées dans une de nos stations équipée de séismographes longue période, mais ces ondes ont commencé 1 h avant les signaux microbarographiques, elles sont liées au séisme du Chili du 22 mai à 10 h 30 T. U. Bien que dans certains cas on prévoie des ondes de Rayleigh couplées à l'atmosphère [1], nous ne voyons vraiment pas le moyen de leur relier nos signaux microbarographiques.

Finalement, nous ne voyons que l'explication présentée plus haut, malgré le caractère exceptionnel des circonstances qui permettent cette propagation complexe.

(1) EWING, JORDETZKY et PRESS, *Elastic Waves in Layered Media*, 1957, p. 230.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Contraste de phase en Microscopie électronique.* Note (*) de MM. **Jean Faget**, **Jean Ferre** et **Charles Fert**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Description du montage d'un microscope électronique à contraste de phase dans lequel les conditions optiques de la technique de Zernike sont respectées : l'épaisseur optique de la lame de phase est contrôlée par Microscopie électronique interférentielle; sa largeur est de l'ordre de 0,3 μ. Elle est placée entre la lentille intermédiaire et le projecteur, dans le plan d'une image de la source (fente). Elle est portée à 200° C pour éviter sa contamination. Présentation des premiers résultats.

La validité de la théorie ondulatoire de la formation de l'image montre que, en Microscopie électronique, comme en Microscopie optique, il est possible de transformer en différences d'intensité les variations de phase introduites dans la traversée d'un objet.

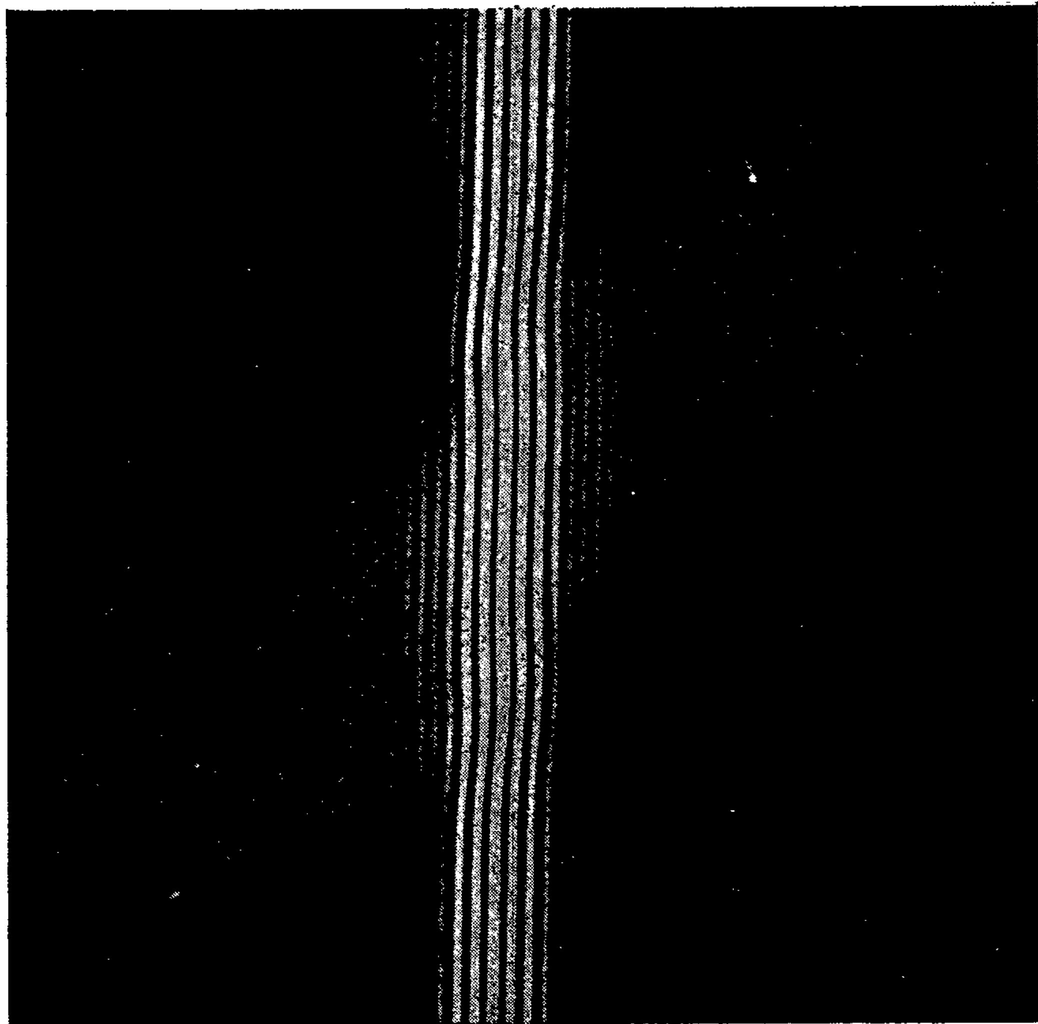


Fig. 1.

Ce contraste s'obtient en Optique par différentes méthodes, aujourd'hui classiques [1].

En Microscopie électronique, divers essais ont été tentés en vue de mettre en évidence un contraste de phase, suivant la technique de Zernike, mais il ne semble pas que les auteurs se soient attachés à réaliser des conditions optiques rigoureuses. Les variations de contraste qu'ils ont observées ne sont pas caractéristiques [2].

Nous présentons les premiers résultats obtenus avec un microscope électronique magnétique à contraste de phase, dans lequel la cohérence de l'éclairage de l'objet, la largeur et l'épaisseur de la lame de phase, ont les valeurs que la théorie exige pour que les effets observés rentrent dans le cadre de cette théorie.

L'éclairage cohérent est réalisé comme en Microscopie électronique interférentielle [3] : la source est une fente de 10 à 20 μ de largeur, placée dans le condenseur, à 17 cm environ de l'objet.

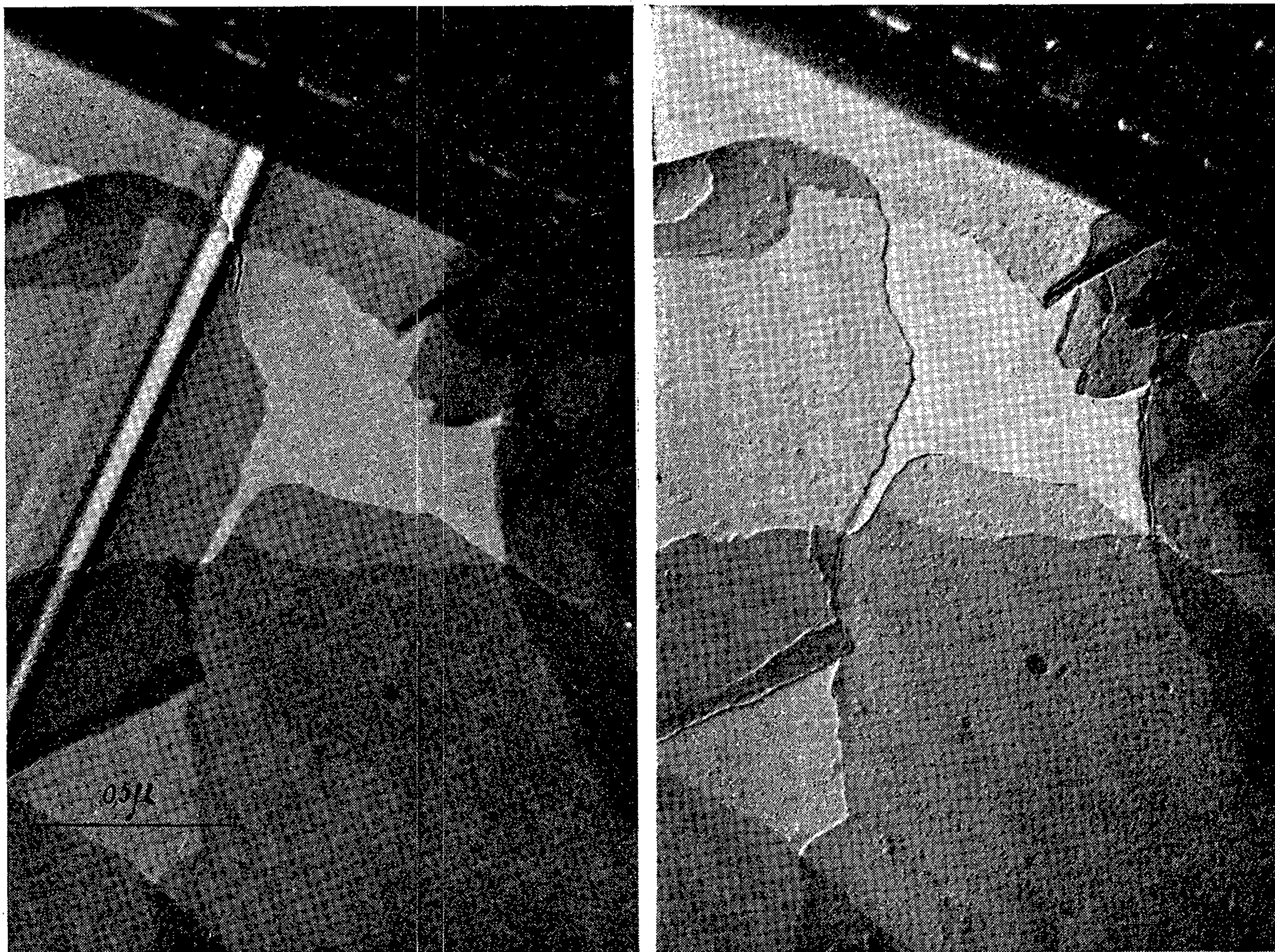


Fig. 2.

La lame de phase doit être dans le plan d'une image de la source. Une première image se forme au foyer image de l'objectif. L'espace disponible dans cette région étant très réduit, nous avons préféré introduire la lame de phase entre la lentille intermédiaire et le projecteur où se forme une deuxième image (réduite) de la source. La lame de phase, montée sur un support convenable, peut être centrée et orientée.

La lame de phase doit avoir une largeur de l'ordre de 0,3 μ et une épaisseur optique $\lambda/4$. Elle est obtenue par évaporation de bore ou de carbone [4] sur un film mince de collodion, un fil d'araignée très fin étant préalablement tendu contre la surface du film. Après l'évaporation, le fil est arraché, et la lame présente, dans la zone correspondant au fil, c'est-à-dire sur une étroite bande de l'ordre de 0,3 μ de largeur, une épaisseur plus faible (*fig.* 1).

L'épaisseur évaporée ($\sim$ 150 Å) est choisie de manière que la surépaisseur introduise un retard de phase égal à $\pi/2$. Ce retard est contrôlé en Microscopie électronique interférentielle (*fig.* 1).

Enfin, pour éviter la contamination de la lame de phase, qui rendrait celle-ci inutilisable en quelques secondes, le support de cette lame comporte un petit four qui permet de la maintenir à une température d'environ 200° C.

Le réglage le plus délicat est celui de la coïncidence de la lame de phase avec l'image de la source. Ce réglage est facilité par l'observation des franges de diffraction de Fresnel de la lame de phase lorsque l'image de la source se forme légèrement au-dessus ou au-dessous du plan de cette lame. Un réglage correct permet d'obtenir sur l'écran un champ uniforme en contraste de phase.

La figure 2 est l'image d'un même objet (lame de collodion) observé en champ clair et en contraste de phase (accélération : 100 kV). Les aspects obtenus rappellent parfaitement les images de la Microscopie optique en contraste de phase ([5]), et montrent la nette amélioration du contraste obtenue par cette technique.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

([1]) *Voir* par exemple MARÉCHAL et FRANÇON, *Diffraction, Structure des images*, éd. *Revue d'Optique*, 1960.

([2]) A. W. AGAR, R. S. M. REVELL et R. A. SCOTT, *Congrès de Delft*, 1949, p. 52-54; M. LOCQUIN, *Wissens. Mikrosk. u. Mikrosk Tecknik*, 62, 1955, p. 220-223; Y. KAMIYA, M. NONOYAMA et R. UYEDA, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 1959, p. 1334-1346; K. KANAYA et H. KAWAKATSU, 4e *Congrès International de Microscopie électronique*, Berlin, 1958, p. 308-316.

([3]) C. FERT et J. FAGET, 4e *Congrès International de Microscopie électronique*, Berlin, 1958, p. 234-239.

([4]) D'autres substances que le bore ou le carbone peuvent être utilisées. Pour de premiers essais, nous avons écarté les éléments de masse atomique élevée, pour éviter une absorption importante de l'onde diffractée, et nous rapprocher des conditions définies par une lame de phase non absorbante.

([5]) En particulier, on note l'apparition de franges de diffraction dans la direction privilégiée que constitue la direction de la fente-source.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Étude de la structure de fibres et de films minces de verre.* Note (*) de MM. **Maurice Navez** et **Claude Sella**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Dans une récente Note ([1]) nous avons montré l'existence d'une structure fine dans les verres silicatés industriels et nous avons pu mettre en évidence une importante différence entre la structure interne et la structure superficielle de ces verres. Ces observations avaient été faites au microscope électronique en examinant des répliques directes de surfaces de fractures ou de surfaces polies. La résolution de ces répliques, bien que très élevée, était toutefois limitée à une vingtaine d'angströms par la granulation de l'ombrage métallique et ne permettait pas d'utiliser le microscope électronique au maximum de ses possibilités.

Il était donc intéressant d'essayer de confirmer et de préciser les observations faites sur des répliques de surface en examinant cette fois par transmission directe des fibres et des films minces de verre.

De tels films peuvent être obtenus par soufflage brutal d'une bulle formée à partir d'un tube de verre chauffé. Au moment de l'explosion de la bulle, il est possible de recueillir de très minces paillettes de verre qui sont alors introduites *immédiatement* dans le microscope électronique afin d'éviter toute contamination atmosphérique. En explorant le contour de ces paillettes on peut trouver des plages de plusieurs microns de dimensions suffisamment transparentes aux électrons pour être étudiées en microscopie et en diffraction électroniques. Ces films dont l'épaisseur est de l'ordre de 100 à 300 Å présentent une structure granulaire identique à celle observée sur des surfaces de fracture ([1]). La figure 1 montre la structure d'un film mince d'un verre sodocalcique simple (72 % SiO_2, 12 % CaO, 16 % Na_2O). Les granulations, de dimensions comprises entre 100 et 200 Å, sont vraisemblablement dues à des noyaux riches en silice. Ces noyaux, plus ou moins organisés constituent de véritables germes précristallins. L'étude en microdiffraction électronique de la structure de tels films minces montre que sur le halo amorphe caractéristique de l'état vitreux (*fig.* 7) se superposent souvent quelques taches de diffraction (*fig.* 6) dues à de petits cristallites dont la structure semble s'apparenter à celle de la cristoballite. Le faible nombre de taches ne permet toutefois pas d'identifier cette structure d'une manière rigoureuse.

Il semble donc que les verres silicatés se caractérisent par un début d'organisation de noyaux riches en silice, s'accompagnant de variations locales de composition chimique comparable à un véritable phénomène de séparation de microphases.

Ce phénomène de précipitation de microphases est d'ailleurs beaucoup plus net dans le cas des verres borosilicatés. La figure 2 montre la struc-

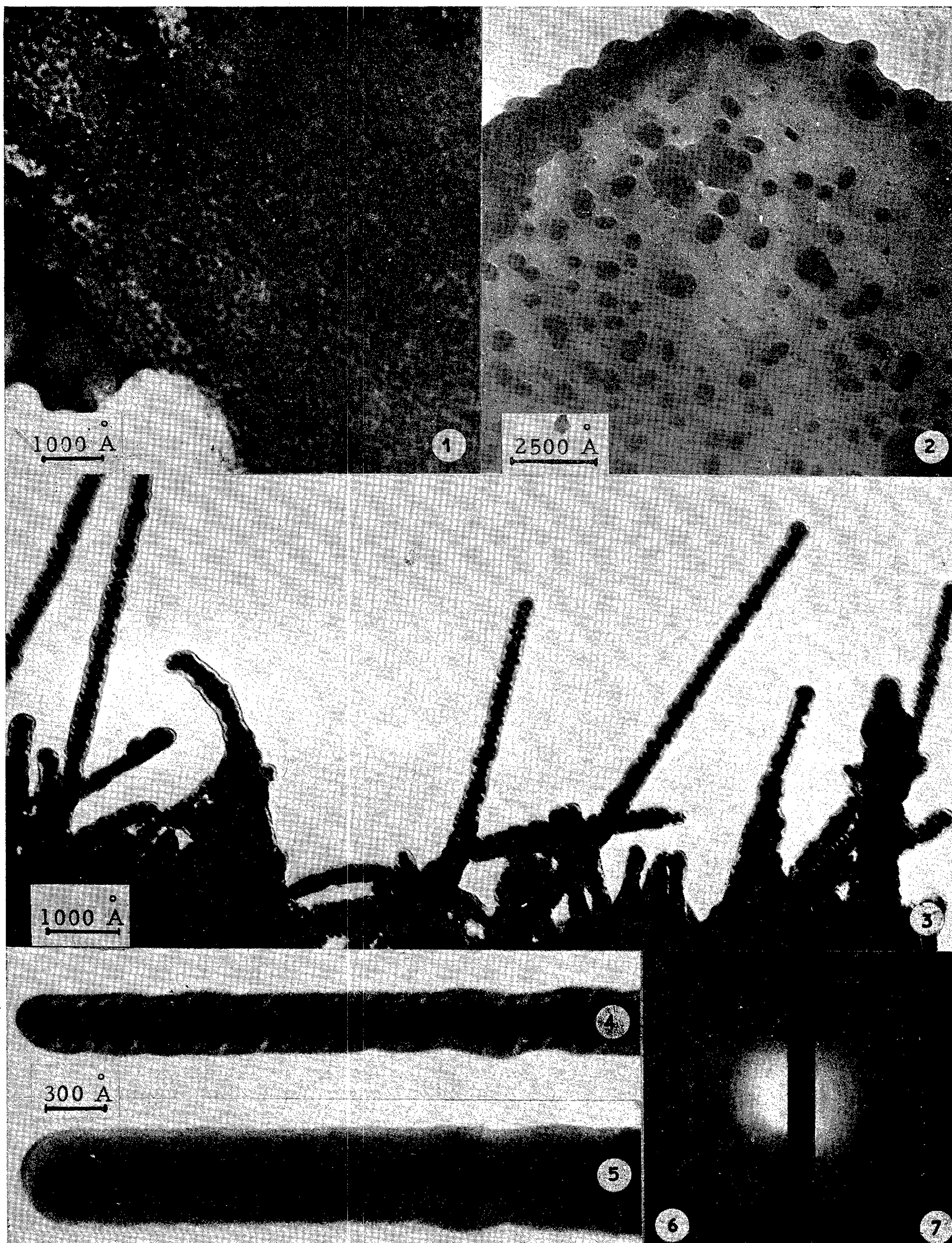
ture d'un film mince d'un tel verre. On y distingue de nombreux globules riches en silice plus absorbants vis-à-vis des électrons et donc plus opaques que le reste du film constitué vraisemblablement par du B_2O_3. Ces précipités globulaires ont des dimensions comprises entre quelques dizaines et quelques centaines d'angströms. Certains, plus gros et de formes plus allongées, peuvent atteindre 2 000 Å et se forment par coalescence à partir de globules plus petits. Il semble en outre que ces globules sont entourés d'une zone légèrement plus riche en un élément plus léger que la silice mais plus lourd et plus absorbant que le reste du film très transparent de B_2O_3.

En explorant les contours de ces films minces il est possible de trouver des zones formées de fibres de verre très fines et transparentes aux électrons. Les fibres visibles sur la figure 3 ont été préparées à partir du même verre sodocalcique que le film mince de la figure 1. Leur diamètre moyen est voisin de 300 Å et leur longueur de l'ordre du micron. Comme les films minces, les fibres ont une structure granulaire.

Les granules dont les dimensions moyennes sont de l'ordre de 100 Å semblent disposés suivant un empilement assez régulier à l'intérieur de la fibre et sont noyés dans un milieu plus transparent aux électrons. Ce milieu est particulièrement visible, sur le contour des fibres, où il forme une sorte de frange plus transparente, très festonnée et épousant la forme des granules sous-jacents. Cette frange ne saurait être confondue avec les franges de diffraction de Fresnel. Il était intéressant de suivre l'évolution de la structure de telles fibres au cours d'un traitement thermique. Pour cela nous avons effectué, à l'intérieur même du microscope électronique, un chauffage régulier. La température est enregistrée au moyen d'un thermo-couple situé au voisinage de l'échantillon placé lui-même dans un micro-four. La température réelle de l'échantillon est toutefois difficile à évaluer en raison de son échauffement possible par le faisceau électronique pendant l'observation. Cette réserve faite, on peut observer par chauffage vers 500 à 600° une disparition progressive de la structure granulaire. La fibre devient homogène et ses contours deviennent plus lisses et plus réguliers par effet de tension superficielle. Au cours du refroidissement, le contour de la fibre reste très régulier, la granulation réapparaît au centre et la frange externe transparente devient plus impor-

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Film mince de verre sodocalcique.
Fig. 2. — Film mince de verre borosilicaté.
Fig. 3 et 4. — Fibres de verre sodocalcique examinées immédiatement après obtention.
Fig. 5. — Fibre après chauffage et séjour à l'air.
Fig. 6 et 7. — Diagrammes de microdiffraction électronique d'un film de verre sodocalcique.


1000 Å
1
2500 Å
2
1000 Å
3
4
300 Å
5
6
7

tante. Les dimensions des granules formant une espèce de squelette interne semblent dépendre fortement de l'histoire thermique et de la vitesse de refroidissement de l'échantillon.

La figure 4 est un agrandissement d'une fibre de la figure 3. La figure 5 représente la même fibre après chauffage à 600°, sous vide, refroidissement lent suivi d'un séjour de 60 h à l'air. La surface de la fibre semble avoir subi une modification importante sous l'action de la vapeur d'eau et du gaz carbonique atmosphériques.

Les hétérogénéités structurales ainsi mises en évidence dans les fibres et les films minces de verre et les variations de densité électronique qu'elles impliquent sont susceptibles d'expliquer les phénomènes de diffusion centrale des rayons X signalés par plusieurs auteurs.

Nos observations faites sur les fibres peuvent en particulier expliquer les résultats publiés par Statton [2]. Cet auteur signale en effet de fortes variations des intensités diffusées par des fibres suivant le traitement thermique ou physicochimique qu'elles ont subi (recuit à 500°, action de l'humidité, attaques par la soude ou par HF, etc.). Si l'on considère que la plus grande partie de l'intensité diffusée est due à des réflexions ou à des diffusions par les couches superficielles des fibres, les modifications de cette structure superficielle que nous avons observées, soit par recuit, soit par action de l'humidité atmosphérique, peuvent expliquer les variations correspondantes des phénomènes de diffusion centrale des rayons X. L'interprétation qu'en donnait Statton par une hypothèse de trous ou de pores dans le verre ne semble pas confirmée par nos observations, l'origine du phénomène étant beaucoup plus à relier aux hétérogénéités de structure et aux fluctuations locales de composition chimique que nous avons mis en évidence.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) M. Navez et C. Sella, *Comptes rendus*, 260, 1960, p. 4325.

(2) Statton et Hoffman, *J. Appl. Phys.*, 31, n° 2, 1960, p. 404.

(*Laboratoire de Recherches de la Compagnie Saint-Gobain, Paris; Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Réalisation d'un plasma fortement ionisé grâce à la combinaison de l'effet de pincement et d'une géométrie magnétique en « croissants »*. Note de M. **Jean-Paul Watteau**, transmise par M. Francis Perrin.

On décrit un montage permettant d'obtenir un plasma très chaud grâce à deux décharges successives, la première fonctionne suivant l'effet de pincement bien connu; la seconde met à profit la configuration en « croissants » imaginée par Grad qui assure un confinement stable du plasma chaud ainsi créé. On décrit les premiers résultats obtenus.

1. Nous avons d'abord réalisé un plasma de deutérium dans un tube à décharge linéaire, à électrodes extérieures (*fig.* 1). Un tube de quartz est rempli de deutérium sous une pression de quelques dixièmes de millimètres de mercure. La décharge est créée par une batterie de condensateurs; un courant de 15 000 A est obtenu au bout de 1 μs. Lorsque le gaz est fortement ionisé et isolé des parois grâce à l'effet de pincement bien connu [1], nous appliquons un champ magnétique de confinement ayant une géométrie en « croissants » [2] créé par deux boucles circulaires

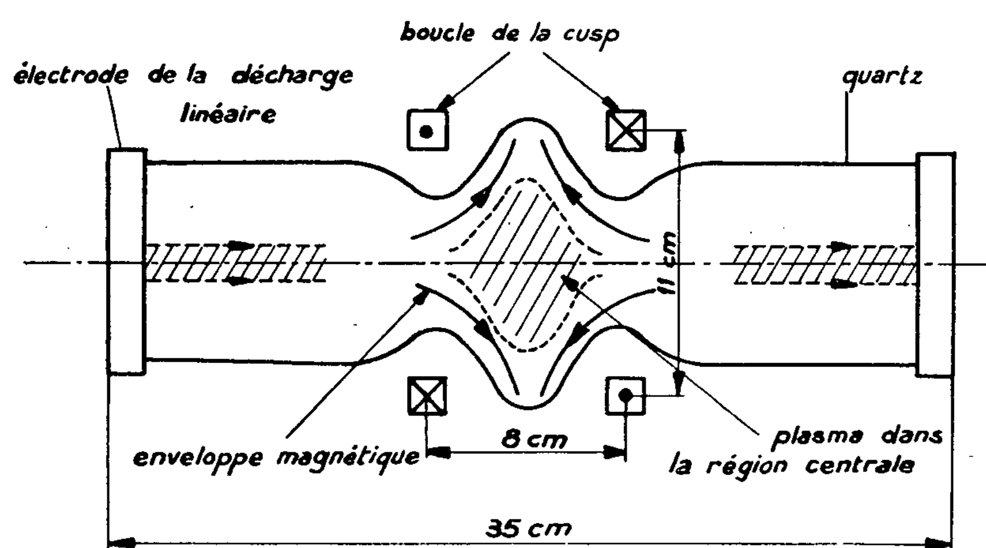


Fig. 1.

ayant un diamètre moyen de 11 cm. Elles sont situées sur l'axe de la décharge précédente; leur distance est de 8 cm (*fig.* 1). Elles peuvent être parcourues par des courants intenses de l'ordre de 450 000 A, circulant en sens inverse; ces courants sont créés par une autre batterie de condensateurs pouvant emmagasiner une énergie de 10 kJ; cette seconde décharge, qui commence au moment où l'effet de pincement est maximal, a une période de 10 μs.

En l'absence de plasma, le champ magnétique maximal qui peut être ainsi créé, est de l'ordre de 25 000 gauss. Il est parfaitement calculable et l'allure des lignes de force est indiquée sur la figure 2.

Si l'on considère une particule rapide qui se déplace dans cette configuration de champ, on constate aisément qu'elle aura une trajectoire héli-

coïdale autour d'une ligne de force, se réfléchira par effet « miroir » dans la région I et dans la région II, pourvu que les conditions classiques de réflexion soient vérifiées ([3]). Il s'agit donc d'une configuration analogue à une bouteille magnétique, avec cependant deux différences essentielles :

— Les fuites peuvent se produire non seulement aux deux extrémités, comme dans une bouteille classique, mais encore par une couronne située dans le plan médian. Ces fuites seront plus importantes au travers de la couronne qu'aux extrémités, pour une même valeur du champ magnétique.

— Lorsque cette configuration contient un plasma dans sa région centrale, la courbure des lignes de force du champ est partout convexe,

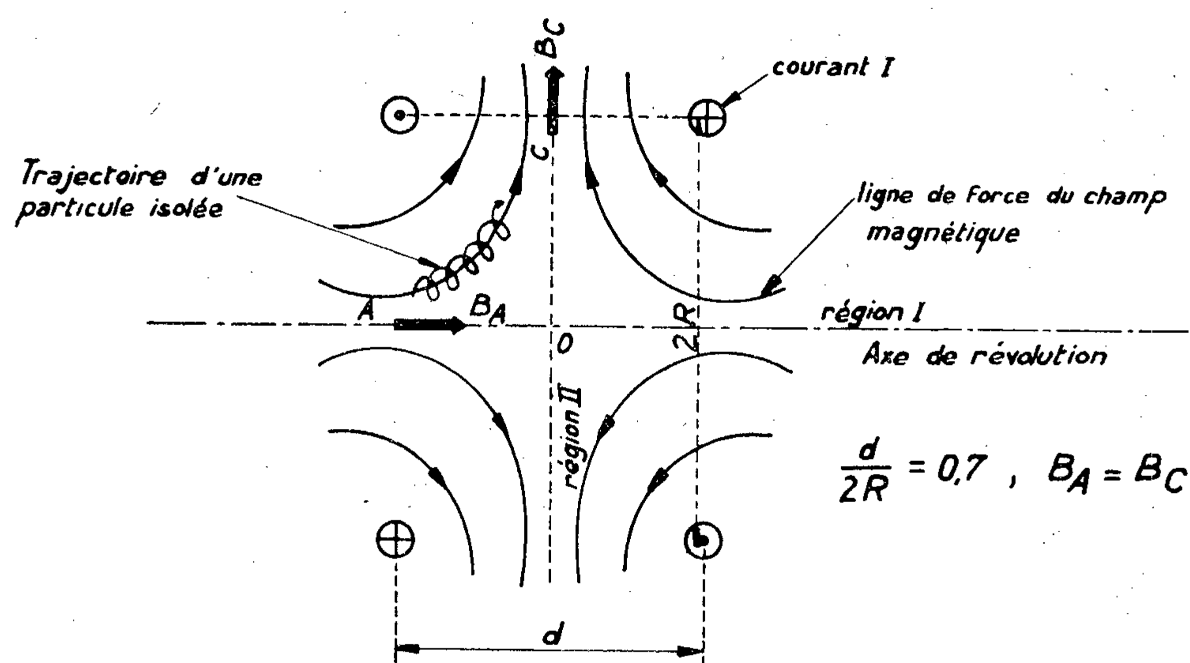


Fig. 2.

vue du centre, c'est-à-dire de la région contenant le plasma, ce qui satisfait au *critère de stabilité* de Teller ([4]) alors que la bouteille magnétique classique n'y satisfait pas.

2. Envisageons maintenant le fonctionnement du montage lorsqu'un plasma existe dans la bouteille au moment où l'on applique la configuration magnétique du croissant. Le pincement, essentiellement instable, est coupé en morceaux, comme l'indique la figure 1. Les parties externes sont sans intérêt; la partie interne est emprisonnée dans la région de faible champ magnétique, située au centre des deux boucles. Comme le champ est rapidement variable, la pression magnétique augmente et assure une compression rapide du plasma, déjà constitué par la décharge avec électrodes. Les photographies sont prises au moment où le champ magnétique du croissant passe par son maximum; la décharge est parfaitement invisible sur la photographie P_1, à l'exception d'une très fine raie lumineuse, créée par le plasma qui fuit radialement et qui vient frapper le récipient. La trace laissée sur l'enveloppe de quartz après quelques centaines de décharges, est parfaitement visible sur la photographie P_3. Ceci montre qu'on obtient un plasma très chaud, puisque invisible, et assez bien confiné; la trace

laissée sur le quartz (qui indique pratiquement la largeur de la fuite) est très étroite.

Un examen spectrographique montre que la raie du silicium (4 552,5 Å) est absente pendant la première demi-période de la décharge magnétique; le confinement est donc convenable, et le gaz n'est pas pollué par une attaque éventuelle de l'enveloppe de quartz. Pour rendre les phénomènes

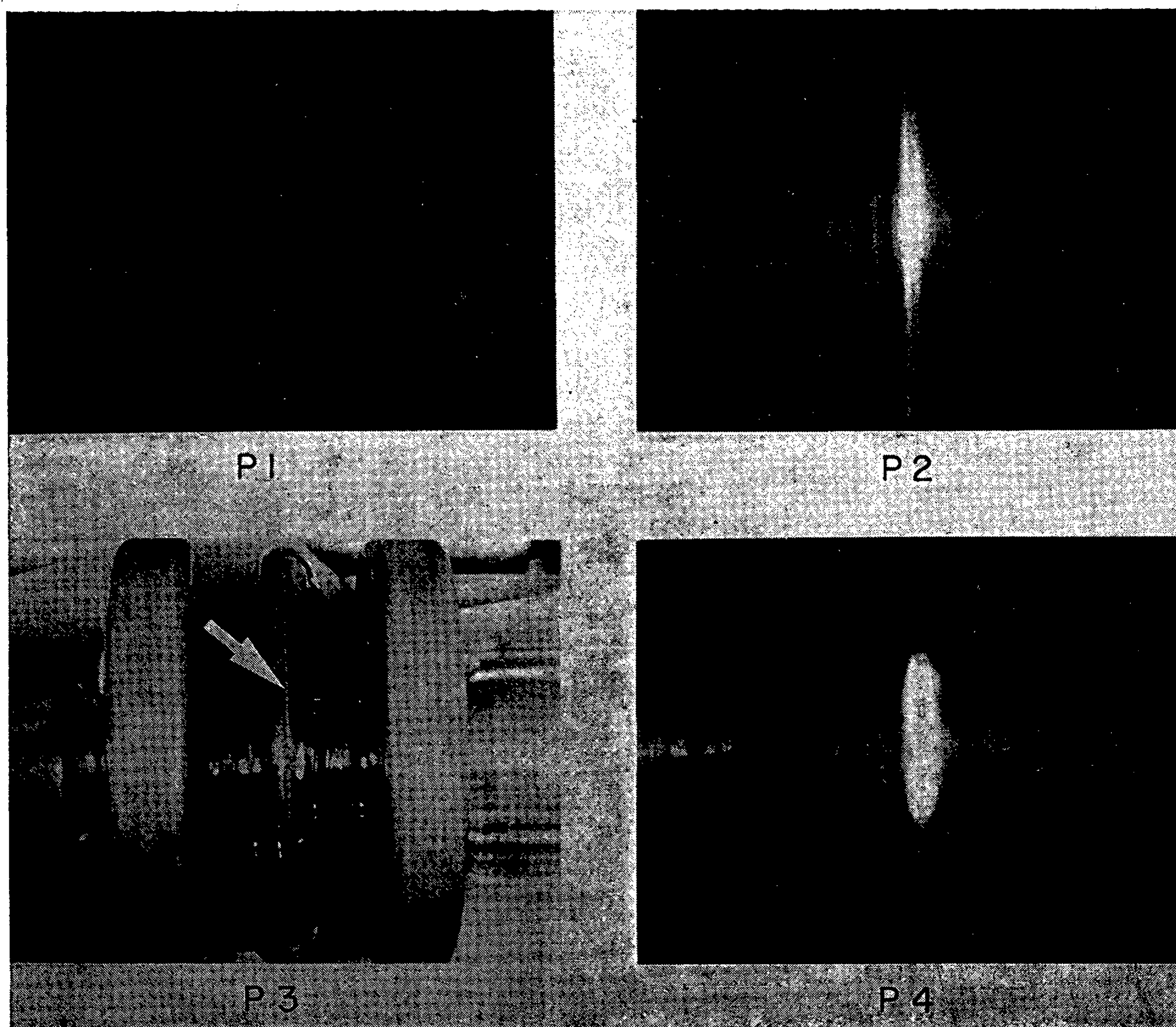


Fig. 3.

visibles, nous avons ajouté 2 ou 3 % d'argon. On voit alors nettement, sur la photographie P_2 la forme du plasma, encore beaucoup plus nette sur la photographie P_4 dans laquelle la pression initiale du deutérium est de 500 μ de mercure. Le plasma est nettement confiné au centre du récipient.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) M. N. ROSENBLUTH, *Conf. Internationale de Genève*, 1958, Com. 347.
(2) H. GRAD et al., *Conf. Internationale de Genève*, 1958, Com. 1538.
(3) L. SPITZER, *Physics of fully ionized gases*, Intersfcience pub.
(4) E. TELLER, *Conf. on Thermonuclear reactions*, Princeton, 1954, Rap. américain WASH 184.

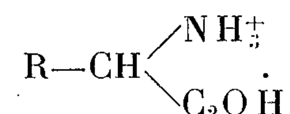
(*Boursier français au Radiation Laboratory, Université de Californie.*)

POLARIMÉTRIE. — *Dispersion rotatoire optique de quelques acides aminés.* Note (*) de M. **Michel Billardon**, transmise par M. Jean Lecomte.

Les courbes de dispersion du pouvoir rotatoire naturel de plusieurs acides aminés (alanine, phénylalanine, tyrosine, acide aspartique, isoleucine, ornithine) ont été déterminées en milieu acide. L'intervalle spectral examiné s'étend de 2 400 à 6 000 Å, ce qui inclut certaines régions d'absorption.

Le pouvoir rotatoire des acides aminés varie considérablement avec le pH des solutions. En général l'étude de la dispersion du pouvoir rotatoire en fonction de la longueur d'onde n'a été effectuée qu'en milieu acide ou aqueux.

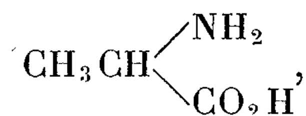
J'indiquerai ici les résultats obtenus en milieu acide pour plusieurs acides aminés (alanine, phénylalanine, tyrosine, acide aspartique, isoleucine, ornithine). Les courbes de dispersion se rapportent donc à l'ion



Les mesures de dispersion ont été effectuées à l'aide du spectropolarimètre déjà décrit ([1]). Cet appareil permet d'obtenir une sensibilité de l'ordre de 10^{-3} degrés, même dans les régions d'absorption. La bande spectrale utilisée est de l'ordre de 10 Å jusqu'à 2 700 Å, et de 20 Å en dessous de 2 800 Å, lorsque l'absorption est intense.

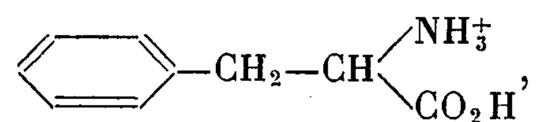
La cuve de mesure a une longueur de 5,55 cm et une contenance de 4 ml. Cette cuve garde la même position au cours d'une série de mesures, afin d'éliminer les erreurs introduites par la présence de la cuve vide. Le zéro de l'appareil, déterminé avec la cuve remplie de solvant, est vérifié avant chaque série de mesures. Les concentrations en acides aminés sont de l'ordre de 10^{-3} mol-g/l pour la phénylalanine et la tyrosine, et de 10^{-2} mol-g/l pour l'alanine. Une courbe peut donc être tracée en utilisant au maximum 3 mg du corps étudié. Cette quantité est relativement grande, mais la rotation des acides aminés est faible. Les solutions aqueuses d'acides aminés sont rendues acides (pH 1) à l'aide de l'acide chlorhydrique.

1. La bonne transparence de la D(-) alanine,

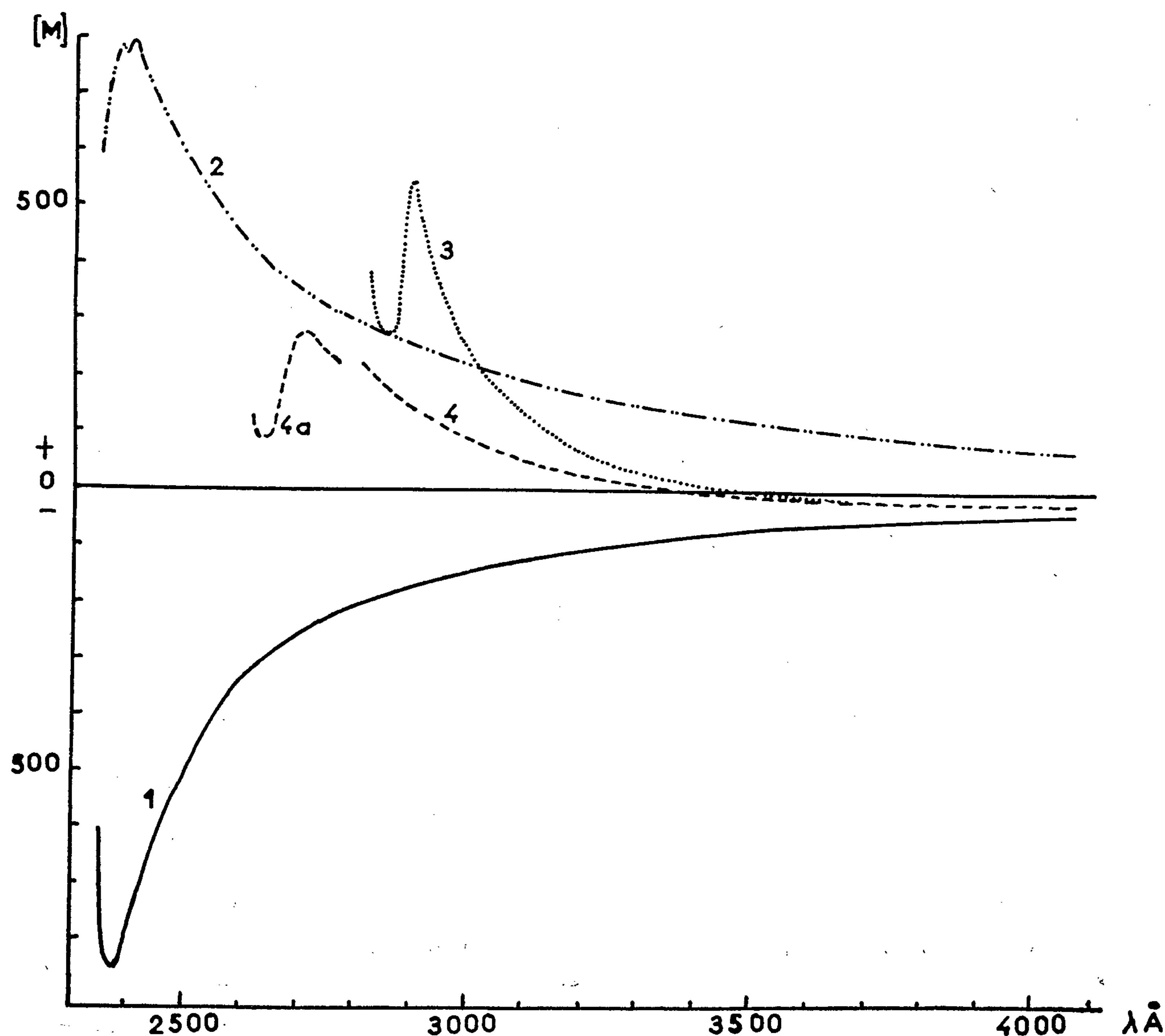


a permis d'effectuer des mesures jusqu'à 2 350 Å (courbe 1). La courbe de dispersion obtenue pour pH 1 est en bon accord avec la courbe déjà connue jusque vers 2 500 Å ([2]) à ([6]). Mais la sensibilité de l'appareil a permis de mettre en évidence l'existence d'un minimum de rotation vers 2 380 Å.

2. La courbe de dispersion (courbes 4 et 4 *a*) de la L (-) phénylalanine



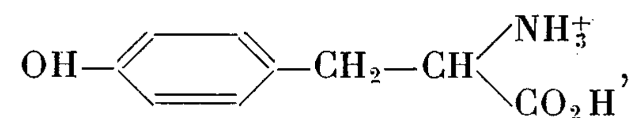
— connue en région de transparence jusque vers 3 000 Å ([2]), ([4]), ([5]), ([6]) — présente un effet Cotton positif dans la région 2 700 Å. Le changement de signe du pouvoir rotatoire, vers 3 400 Å indique qu'il y a superposition de plusieurs effets Cotton de signes opposés. Le tracé des courbes d'absorption



Courbes de dispersion rotatoire en milieu acide.
1, alanine (pH 1); 2, acide aspartique (pH $\simeq$ 0); 3, tyrosine (pH 1,1);
4, phénylalanine (pH $<$ 1); 4 *a*, phénylalanine (pH 1,1).

montre d'ailleurs qu'il existe une région d'absorption entre 2 450 et 2 650 Å, puis une bande très intense vers 2 080 Å.

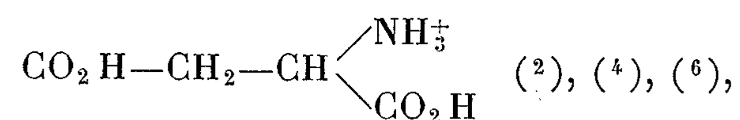
3. La faible solubilité de la L (-) tyrosine,



et sa forte absorption en dessous de 2 950 Å rendent difficile la mesure de [M] au-dessous de 2 700 Å. Le tracé de la courbe (courbe 3) — connue en

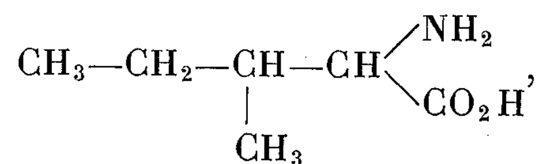
région de transparence (²) à (⁶) — prouve l'existence d'un effet Cotton positif vers 2 880 Å. Il y a aussi superposition de plusieurs effets Cotton de signes opposés.

4. L'étude de la courbe de dispersion de l'acide aspartique L(+),

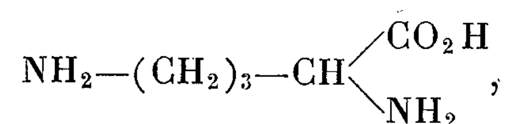


fait apparaître l'existence de deux minimums voisins de 2 380 Å (courbe 2). Ceci peut d'ailleurs s'expliquer par la présence de deux ou plusieurs centres d'absorption très voisins.

5. Pour l'isoleucine,



et l'ornithine,



les courbes obtenues ont une forme identique à celles de l'alanine et de l'acide aspartique. On retrouve l'extrémum de rotation à 2 380 Å.

6. La comparaison des différentes courbes obtenues permet de dégager quelques conclusions. Dans le cas des acides aminés qui ne contiennent pas d'autres fonctions que NH_2 et CO_2H (alanine, acide aspartique, isoleucine, ornithine) il y a un minimum de rotation vers 2 380 Å. Les courbes de dispersion sont certainement dues à la superposition de plusieurs effets Cotton.

La phénylalanine et la tyrosine, qui possèdent toutes les deux un cycle ⌬, présentent un effet Cotton positif, vers 2 700 Å pour le premier corps et vers 2 880 Å pour le second. Si l'on compare les formules de ces deux corps, on peut penser que le déplacement est dû à l'existence de la fonction OH. En outre, les courbes en région de transparence prouvent l'existence de deux ou plusieurs effets Cotton de signes contraires.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(¹) M. Billardon et J. Badoz, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2466.
(²) J. W. Patterson et W. R. Brode, *Arch. Biochem.*, 2, 1943, p. 247.
(³) Brand, Washnurn, Erlanger, Ellenboger, Lippman et Scheu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5037.
(⁴) Otey, Greenstein, Birnbaum et Winitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3112.
(⁵) J. A. Schellmann et C. G. Schellmann, *Arch. Biochem. Biophys.*, 65, 1956, p. 58.
(⁶) C. Djerassi, *Optical Rotatory Dispersion*, 1960, p. 210.

(*École Supérieure de Physique et Chimie, Paris,* 5ᵉ.)

SPECTROSCOPIE. — *Étude du spectre de diffusion du nickel carbonyle gazeux.* Note [*] de MM. **Michaël Bigorgne** et **August Chelkowski**, transmise par M. Auguste Rousset.

Le spectre de diffusion du nickel carbonyle gazeux, à la température moyenne de 30° C, et sous la pression atmosphérique, présente, par rapport à celui du liquide, une augmentation des fréquences des liaisons C—O et un abaissement des fréquences des liaisons Ni—C.

Le nickel carbonyle gazeux contenu, sous la pression atmosphérique, dans un tube de pyrex de 40 mm de diamètre a été soumis à l'éclairement d'une lampe à vapeur de mercure Dupeyrat [1] fonctionnant sous une tension continue de 60 V environ et absorbant 20 A.

La lampe (LM) (*fig.* 1) et le tube (T) contenant le nickel carbonyle gazeux sont placés aux foyers d'un miroir cylindrique de section elliptique (ME), de manière à augmenter l'éclairement du gaz. La lampe est refroidie par une circulation d'eau distillée. La ventilation (W) de l'ensemble permet d'obtenir une température ne dépassant pas 30°.

Dans ces conditions, le nickel carbonyle a pu être exposé pendant 150 h environ sans subir de décomposition. La lumière diffusée est diaphragmée à travers deux ouvertures de diamètre 10 mm et distantes de 50 mm; puis elle est réfléchie sur un prisme à réflexion totale (PT), et projetée sur la fente (K) du spectrographe à l'aide de la lentille (L).

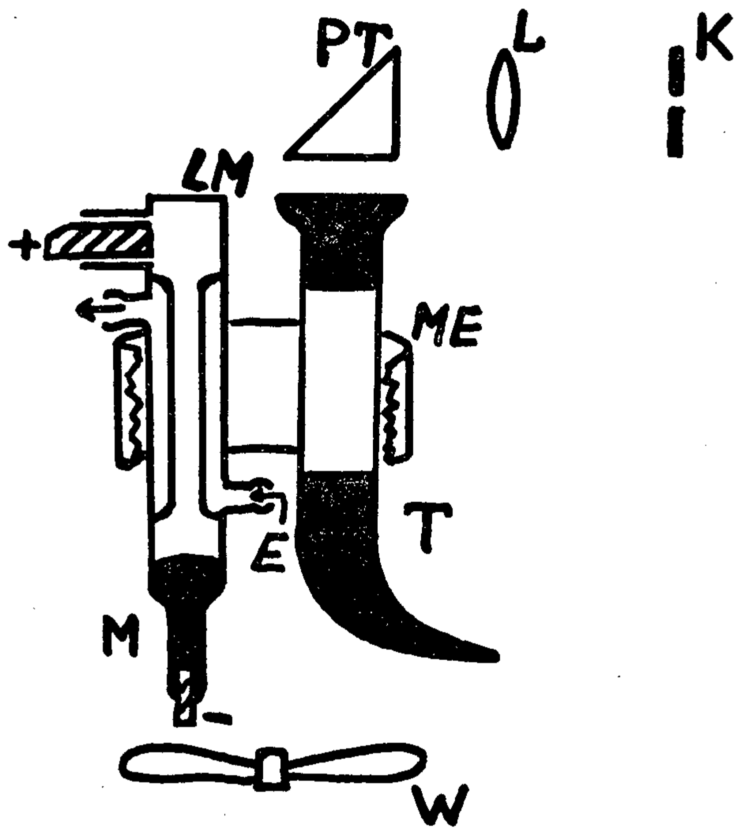
Le spectrographe, très lumineux [2], ouvert à F : 1,9, a une dispersion d'environ 1,4 $cm^{-1}/10^{-2}$ mm au voisinage de la raie 4 359 Å.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant, qui permet de comparer les spectres Raman et infrarouge (de 270 à 2 200 cm^{-1}) du nickel carbonyle gazeux [3], [4].

Spectre Raman de $Ni(CO)_4$ gazeux (fréquences en cm^{-1}).	Spectre infrarouge de $Ni(CO)_4$ gazeux (fréquences en cm^{-1}).	Attributions [notation de Crawford et Cross [5]].
63 ± 1 TF fine	–	$\nu_3(\nu_5)$
69 ± 1 TF fine	–	$\nu_5(\nu_3)$
367,5 ± 1 F fine	Inactive	ν_1
387 ± 2 f	–	$\nu_4 - \nu_3(\nu_5)$
406 ± 1 f fine	–	$\nu_4 - \nu_5(\nu_3)$ ou ν_6
–	422 ± 1 TF	ν_6
462 f très large	459 ± 1 f	ν_4, ν_7
–	539 tf	$\nu_5 + \nu_7$
600 ± 2 f fine	–	$2\nu_9$
2 017 ± 2 tf	2 018 ± 1	$\nu_{C^{12}-O}$ (E)
2 056 ± 1 TF	2 057 ± 1	ν_8
2 131 ± 1 m fine	Inactive	ν_2

L'accord entre les deux spectres est très bon. Les bandes très fortes et fines 63 et 69 cm^{-1} sont très distinctes : ce sont ν_3 et ν_5; elles présentent des épaulements à 55 et 77 cm^{-1}.

Les bandes 367,5, 462, 600, 2 056 et 2 131 cm^{-1} sont clairement attribuables à ν_1, ν_4, $2\nu_9$, ν_8 et ν_2 respectivement. Pour cette dernière bande, en effet, l'examen des spectres infrarouges des dérivés gazeux $Ni(CO)_3L$, où L est un substituant (ligand), permet de prévoir la fréquence $2\,133 \pm 2$ cm^{-1}.



Les attributions des bandes 387 et 406 cm^{-1} sont moins faciles à déterminer : ces bandes sont probablement des combinaisons entre ν_4 ou ν_7 et ν_3 ou ν_5. Il est également possible que la bande 406 cm^{-1} soit attribuable à ν_6, bien que la valeur attendue soit 422 cm^{-1}.

Enfin la bande très faible 2 017 cm^{-1} est attribuée ([6]) à la vibration doublement dégénérée des liaisons C^{12}—O de la molécule $Ni(C^{13}O)(C^{12}O)_3$.

Il apparaît ainsi que les vibrations des liaisons intérieures de la molécule $Ni(CO)_4$, soit l'extension symétrique (A_1), Ni—C (ν_1) et les déformations (E et F_2), OC—Ni—CO (ν_3 et ν_5), ont leur fréquences abaissées par rapport à celles présentées par le liquide : ν_1 passe de 383 à 367,5 cm^{-1}; ν_3 et ν_5 de 71 à 83 cm^{-1} à 63 et 69 cm^{-1}. On observe le phénomène inverse pour les vibrations des liaisons extérieures, soit l'extension symétrique (A_1), C—O (ν_2) et l'extension antisymétrique (F_2), C—O (ν_8) : ν_2 passe de 2 127 à 2 131 cm^{-1}; ν_8 de 2 039 à 2 056 cm^{-1}. Les déformations Ni—C—O (ν_4, ν_7, ν_9) ne sont pas perturbées.

En conclusion, le spectre Raman du nickel carbonyle gazeux se trouve en très bon accord avec son spectre infrarouge déjà connu. Ses caractéristiques dominantes sont l'abaissement très important, environ 15 %, des fréquences de déformation ν_3 et ν_5 par rapport au liquide, et l'abais-

sement d'environ 5 % de la fréquence de vibration symétrique de la liaison nickel-carbone. On peut donc estimer que la constante de force de cette liaison a une valeur plus faible de 5 à 10 %, soit 1,95 mdyn/Å, que celle qu'on calcule (4) d'après la fréquence observée avec le liquide.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) HARRAND, TIERCE et DUPEYRAT, *Revue Universelle des Mines*, 15, 1959, p. 494.
(2) Ce spectrographe a été mis à notre disposition par J. P. Mathieu.
(3) JONES, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 2448.
(4) JONES, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 1215.
(5) CRAWFORD et CROSS, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 525.
(6) BIGORGNE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 355.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Essai d'interprétation des raies de rotation du spectre de vibration-rotation d'une molécule diatomique perturbée par les atomes d'un gaz étranger.* Note (*) de MM. **Frédéric Schuller** et **Boris Oksengorn**, transmise par M. Jean Lecomte.

On calcule les déplacements des niveaux de rotation d'une molécule diatomique en interaction avec un atome perturbateur. Aux déplacements, correspondant au rotateur rigide gêné, s'ajoute un terme d'interaction de vibration-rotation, qui donne lieu à un déplacement asymétrique, tel qu'il est observé expérimentalement.

Dans une Note récente ([1]) l'un de nous a exposé les mesures faites sur les déplacements des raies de rotation du spectre infrarouge du gaz fluorhydrique en fonction de la densité des gaz étrangers compresseurs, A, Kr, Xe. Ces résultats ont été discutés au moyen de formules, dont nous donnons la démonstration dans la présente Note.

Nous considérons un couple formé par une molécule diatomique et un atome de gaz rare. Suivant un calcul déjà utilisé ([2]), le potentiel d'interaction est alors donné par

$$\mathcal{U} = \mathrm{E} + (2\,\mathrm{E}^{\mathrm{II}} + \gamma\,\mathrm{E}^{\mathrm{I}})\frac{x^2}{2}, \tag{1}$$

où E^{I} et E^{II} représentent les dérivées première et seconde de l'énergie d'interaction E par rapport à la distance internucléaire de la molécule diatomique; x est la coordonnée de vibration mesurée à partir de la nouvelle position d'équilibre de la molécule perturbée, et γ la constante d'anharmonicité. Les grandeurs E, E^{I} et E^{II} étant des fonctions de l'angle θ formé par l'axe de la molécule diatomique et l'axe joignant le centre de la molécule avec le perturbateur supposé sphérique, nous utilisons les deux premiers termes du développement de Fourier de ces fonctions

$$\begin{cases} \mathrm{E}\;(\theta) = \dfrac{a_0^0}{2} + a_1^0 \cos 2\theta, \\ \mathrm{E}^{\mathrm{I}}\,(\theta) = \dfrac{a_0^{\mathrm{I}}}{2} + a_1^{\mathrm{I}} \cos 2\theta, \\ \mathrm{E}^{\mathrm{II}}(\theta) = \dfrac{a_0^{\mathrm{II}}}{2} + a_1^{\mathrm{II}} \cos 2\theta. \end{cases} \tag{2}$$

On peut montrer, qu'à l'approximation zéro, le potentiel d'interaction se réduit au potentiel moyen donné par la formule (1) pour $\theta = \pi/4$. Ce potentiel donne lieu à un déplacement de la fréquence de vibration égale à

$$\Delta\nu = \frac{1}{8\pi^2 m\nu}\left[2\,\mathrm{E}^{\mathrm{II}}\left(\frac{\pi}{4}\right) + \gamma\,\mathrm{E}^{\mathrm{I}}\left(\frac{\pi}{4}\right)\right]. \tag{3}$$

Pour tenir compte de la rotation, nous faisons un calcul de perturbation en utilisant le potentiel

$$(4)\qquad \mathcal{U}' = E(\theta) - E\left(\frac{\pi}{4}\right) + \left\{2\left[E^{II}(\theta) - E^{II}\left(\frac{\pi}{4}\right)\right] + \gamma\left[E^{I}(\theta) - E^{I}\left(\frac{\pi}{4}\right)\right]\right\}\frac{x^2}{2}$$

dont l'élément de matrice pris avec les fonctions d'onde du vibrateur rotateur libre nous donne au premier ordre le déplacement des niveaux d'énergie de rotation. Cet élément de matrice s'écrit en adoptant les notations habituelles :

$$(5)\qquad \langle \mathcal{U}' \rangle = \left\{a_1^0 + \frac{h}{8\pi^2 m\nu}\left(v + \frac{1}{2}\right)(2a_1^{II} + \gamma a_1^{I})\right\}\frac{4M^2 - 1}{(2J-1)(2J+3)},$$

J et M étant les nombres-quantiques de rotation.

Dans cette équation le premier terme représente la perturbation du niveau d'énergie d'un rotateur rigide [rotateur gêné ([3]), ([4]), ([5])], et le deuxième est un terme d'interaction entre la vibration et la rotation.

On obtient les déplacements des raies de rotation en écrivant la différence des énergies données par l'équation (5) entre deux états (J', M') et (J, M), et en effectuant la sommation pondérée sur les valeurs M' et M, compte tenu des règles de sélection. On doit y ajouter ensuite le déplacement donné par (3) qui ne dépend pas de l'état de rotation. On aboutit ainsi à :

branche R :

$$(6)\qquad \begin{aligned}(\Delta\nu)_{J\to J'} = &-\frac{a_1^0}{3h}\left[1 - \frac{4J(J+1)+5}{(2J+1)(2J+5)}\right]\\ &-\frac{1}{16\pi^2 m\nu}(2a_1^{II} + \gamma a_1^{I})\left[\frac{1}{3} - \frac{4J(J+1)+5}{(2J+1)(2J+5)}\right]\\ &+\frac{1}{8\pi^2 m\nu}\left(a_0^{II} + \gamma\frac{a_0^{I}}{2}\right)\quad (s^{-1});\end{aligned}$$

branche P :

$$\begin{aligned}(\Delta\nu)_{J'\to J} = &\frac{a_1^0}{3h}\left[1 - \frac{4J(J+1)+5}{(2J+1)(2J+5)}\right]\\ &-\frac{1}{16\pi^2 m\nu}(2a_1^{II} + \gamma a_1^{I})\left[-1 + \frac{4J(J+1)+5}{3(2J+1)(2J+5)}\right]\\ &+\frac{1}{8\pi^2 m\nu}\left(a_0^{II} + \gamma\frac{a_0^{I}}{2}\right)\quad (s^{-1}).\end{aligned}$$

Notons que le calcul de perturbation qui a conduit à ces formules n'est pas valable pour le niveau $J = 0$; ces formules ne s'appliquent donc pas aux raies R_0 et P_1.

Pour que ces formules puissent rendre compte des faits expérimentaux ([1]), il est nécessaire que le deuxième terme des équations (6) et (7) soit important devant le premier, car ce terme donne un déplacement vers le « rouge » dans les deux branches, alors que le premier donne un déplacement de même grandeur mais de sens opposé dans les branches P et R.

On sait que les interactions dipôle-dipôle induit sont faibles, et nous avons constaté que le potentiel de London, tel qu'il a été obtenu précédemment à

l'aide d'un modèle relativement simple, pour le calcul du déplacement de la fréquence de vibration (branche Q induite) de la molécule FH perturbée par des gaz rares ([2]), ([6]), ne rend pas compte des faits expérimentaux discutés ici. En effet, en utilisant ces données on trouve les valeurs suivantes :

$$(8) \qquad \text{FH-A}: \quad \frac{a_1^0}{3h} = 0{,}07\ \text{cm}^{-1}.\text{Am}^{-1}, \qquad \frac{2a_1^{\text{II}} + \gamma a_1^{\text{I}}}{16\pi^2 m\nu} = 0{,}003\ \text{cm}^{-1}.\text{Am}^{-1}.$$

Donc, pour que les formules (6) et (7) rendent compte quantitativement des déplacements observés, on doit admettre que la dépendance angulaire des dérivées E^{I} et E^{II} est plus importante que celle de l'énergie E elle-même. Un calcul plus détaillé de la dépendance angulaire des dérivées de l'énergie d'interaction par rapport à la distance internucléaire de la molécule perturbée, paraît donc désirable.

Ce résultat est intéressant parce que, pour un rotateur rigide, même le calcul rigoureux donnerait toujours un déplacement symétrique des branches P et R, alors que les résultats expérimentaux contredisent cette conclusion. Il semble donc que l'interaction rotation-vibration, en présence d'un potentiel perturbateur, joue un rôle déterminant.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

([1]) B. OKSENGORN et B. VODAR, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 361.

([2]) F. SCHULLER et L. GALATRY, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1974; F. SCHULLER, L. GALATRY et B. VODAR, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2194.

([3]) L. PAULING, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 430.

([4]) STERN, *Proc. Roy. Soc. London*, A 130, 1931, p. 551.

([5]) MEIXNER, *Sphäroidfunktionen*, Springer Verlag, Berlin, 1954.

([6]) B. OKSENGORN, F. SCHULLER et B. VODAR, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1016.

(*Laboratoire des Hautes Pressions*, *C. N. R. S.*, *Bellevue*, *Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude théorique des paramètres de triple diffusion et de dépolarisation dans les collisions élastiques proton-noyau.* Note (*) de M. **Philippe Loncke**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les paramètres D, A, R de Wolfenstein sont calculés dans des diffusions élastiques proton-noyau à des énergies de 156 et 310 MeV. Nous limitant à de petits angles où approximation «impulsion» est valable, nous montrerons, comme on l'a déjà fait pour la polarisation [4], que D, A et R sont indépendants du spin du noyau-cible. L'accord est bon avec les résultats expérimentaux.

Dans une triple diffusion nucléon-noyau, nous nous intéresserons particulièrement à la deuxième. Nous indicerons « 2 » les grandeurs s'y rapportant.

Soient les vecteurs unitaires $\vec{k}_2$ et $\vec{k}'_2$ respectivement colinéaires aux moments initiaux et finaux dans le laboratoire, $\vec{n}_2 = \vec{k}_2 \wedge \vec{k}'_2 / |\vec{k}_2 \wedge \vec{k}'_2|$ normale au plan de deuxième diffusion, et $\vec{s}_2 = \vec{n}_2 \wedge \vec{k}'_2$; soit $\vec{P}_2 = P_2 \vec{n}_2$ la puissance polarisante, polarisation obtenue sur le deuxième diffuseur si le faisceau initial de protons n'était pas polarisé. I_{02} est la section efficace correspondante. Soit M la matrice de transition nucléon-noyau [1].

De ces données, Wolfenstein [2] définit les paramètres dits de dépolarisation et de triple diffusion D, A et R. Si J est le spin du noyau-cible, on peut les écrire :

$$I_{02}D = \frac{1}{2(2J+1)} \operatorname{tr}\left[M(\vec{\sigma}.\vec{n}_2)M^+(\vec{\sigma}.\vec{n}_2)\right], \tag{1}$$

$$I_{02}R = \frac{1}{2(2J+1)} \operatorname{tr}\left[M(\vec{\sigma}.\vec{n}_2 \wedge \vec{k}_2)M^+(\vec{\sigma}.\vec{s}_2)\right], \tag{2}$$

$$I_{02}A = \frac{1}{2(2J+1)} \operatorname{tr}\left[M(\vec{\sigma}.\vec{k}_2)M^+(\vec{\sigma}.\vec{s}_2)\right]. \tag{3}$$

De même :

$$I_{02} = \frac{1}{2(2J+1)} \operatorname{tr}[MM^+], \tag{4}$$

$$I_{02}P_2 = \frac{1}{2(2J+1)} \operatorname{tr}\left[MM^+(\vec{\sigma}.\vec{n}_2)\right]. \tag{5}$$

L'approximation «impulsion» [3], [4], permet d'exprimer M en fonction de M_{0i}, matrice de transition nucléon-nucléon, les indices o et i se rapportant respectivement au proton incident et au $i^{\text{ième}}$ nucléon du noyau-cible ($i = 1$ à N). On trouve [4]

$$M = \frac{2N^2}{N+1} \langle \alpha;\, J,\, J_3;\, T,\, T_3 \,|\, e^{-i\vec{q}.\vec{r}_i} M_{0i} \,|\, T,\, T_3;\, J,\, J_3;\, \alpha \rangle, \tag{6}$$

$|T, T_3; J, J_3; \alpha\rangle$ est le vecteur d'état du noyau dans son état fondamental. J est le moment angulaire total du noyau-cible, J_3 la composante magnétique; T et T_3 sont les nombres quantiques correspondants dans l'espace

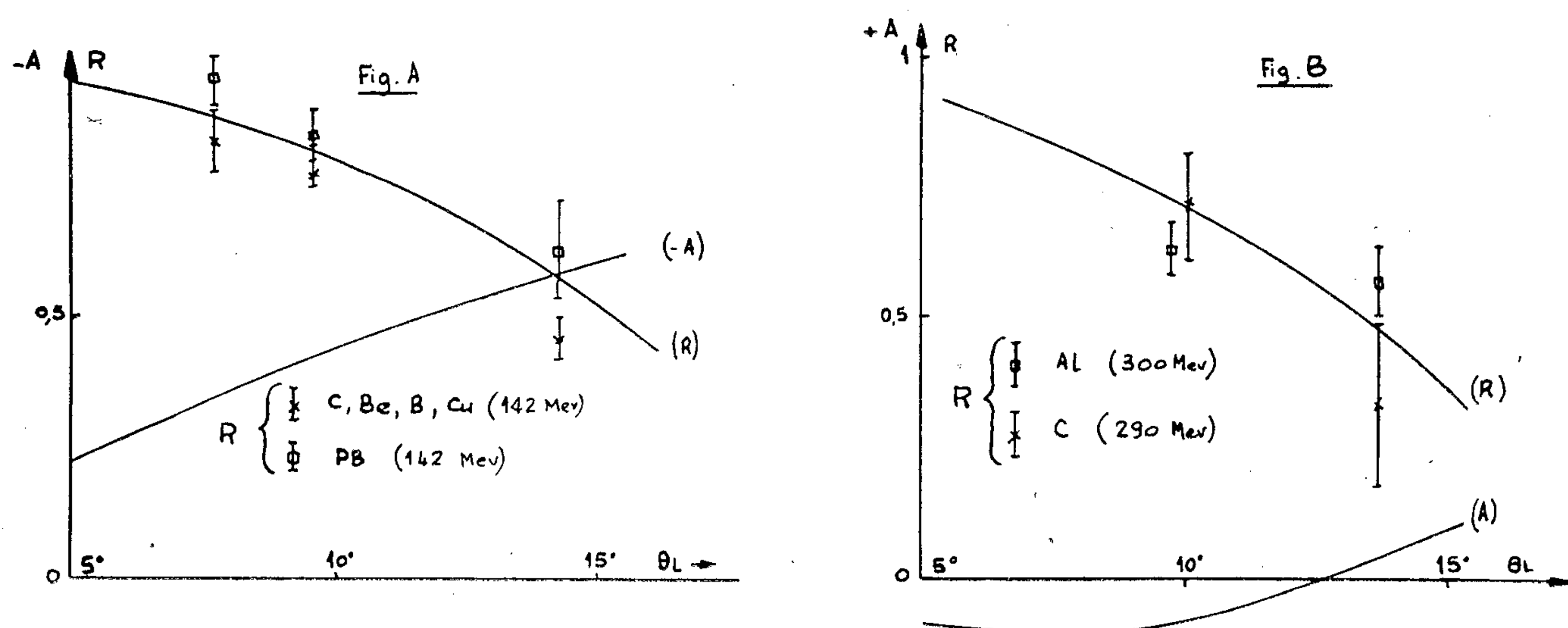
du spin isotopique; α représente les autres nombres quantiques initiaux et finaux. M_{0i} peut s'écrire

$$(7)\quad M_{0i} = A + B(\vec{\sigma}_0.n)(\vec{\sigma}_i.\vec{n}) + C(\vec{\sigma}_0 + \vec{\sigma}_i).\vec{n} + E(\vec{\sigma}_0.\vec{q})(\vec{\sigma}_i.\vec{q}) + F(\vec{\sigma}_0.\vec{p})(\vec{\sigma}_i.\vec{p}),$$

avec

$$(8)\qquad \vec{q} = \frac{\vec{k}'_0 - \vec{k}_0}{|\vec{k}'_0 - \vec{k}_0|}, \qquad \vec{n} = \frac{\vec{k}_0 \wedge \vec{k}'_0}{|\vec{k}_0 \wedge \vec{k}'_0|}, \qquad \vec{p} = \vec{q} \wedge \vec{n};$$

$\vec{k}_0$ et $\vec{k}'_0$ étant proportionnels aux moments initiaux et finaux des nucléons o et i dans leur centre de masse. On admettra que les coefficients A, ..., F de M_{0i} ne dépendent principalement que du transfert de moment $\vec{q}$ au voisinage d'une couche isoénergétique.



Nous allons appliquer l'équation (6) à un noyau donné quelconque. Nous sommes conduits à effectuer des moyennes sur le spin et le spin isotopique de ce noyau ([4]). Ceci n'est strictement vrai que pour les noyaux pair-pair dont le nombre de protons est égal au nombre de neutrons ou de façon approchée pour les noyaux légers voisins. Alors (6) s'écrit, avec les notations de ([4]) :

$$(9)\qquad M = \frac{2N^2}{N+1} F_{00}(\vec{q})\,[\overline{A}(\vec{q}) + \overline{C}(\vec{q})\vec{\sigma}_0.\vec{n}],$$

avec

$$(10)\qquad \overline{A}(\vec{q}) = \frac{1}{4}(3A_1 + A_0) \qquad \text{et} \qquad \overline{C}(\vec{q}) = \frac{1}{4}(3C_1 + C_0),$$

A_1 et C_1 sont les coefficients de M_{0i} relatifs à l'état triplet de spin isotopique, A_0 et C_0 relatifs à l'état singulet. $F_{00}(\vec{q})$ est un facteur de forme nucléaire.

On applique (3) aux équations (1) à (5) :

$$(11)\qquad D = 1,$$

$$(12)\qquad R = \frac{(|\overline{A}|^2) - |\overline{C}|^2)\cos\theta_L - i(\overline{A}\,\overline{C}^* - \overline{C}\,\overline{A}^*)\sin\theta_L}{|\overline{A}|^2 + |\overline{C}|^2},$$

$$A = -\frac{(|\bar{A}|^2 - |\bar{C}|^2)\sin\theta_L + i(\bar{A}\bar{C}^* - \bar{C}\bar{A}^*)\cos\theta_L}{|\bar{A}|^2 + |\bar{C}|^2}, \tag{13}$$

θ_L est l'angle de diffusion dans le laboratoire.

Il est remarquable de noter que, le facteur de forme s'éliminant dans les expressions (11), (12), (13), celles-ci à l'approximation faite, sont valables pour n'importe quel noyau léger, indépendamment de son spin.

Les valeurs numériques de $\bar{A}(\vec{q})$ et de $\bar{C}(\vec{q})$ sont prises dans (4) où l'on n'a pas tenu compte des corrections coulombiennes.

Nos valeurs de R à 156 MeV sont comparées aux valeurs expérimentales obtenues à Harwell (5) pour des diffusions de protons sur divers noyaux à 142 MeV. De façon approchée, nous avons tenu compte de la différence d'énergie 156-142 MeV (*fig.* A). De même, les valeurs de R théoriques à 310 MeV sont comparées aux R expérimentaux (6) pour proton-C et proton-Al (*fig.* B).

L'expérience confirme que D et R sont indépendants du spin du noyau-cible [comme D (6)] pourvu que ce dernier ne soit pas trop lourd. On voit, en effet, qu'à 156 MeV, les résultats théoriques sont bons pour le bore (de spin 3) et pour le carbone (de spin 0), qu'à 310 MeV ils sont bons pour le carbone et l'aluminium. Un désaccord subsiste pour le plomb à 156 MeV. Dans ce dernier cas, l'approximation « impulsion » n'est plus tout à fait correcte et nécessite des corrections importantes qu'on n'a pas faites ici. D'autres phénomènes peuvent également y intervenir d'une manière sensible : contributions coulombiennes et de spin isotopique.

Le paramètre β défini dans (1) est calculé et comparé aux valeurs expérimentales de (5). Dans (5) deux séries de valeurs de β ($\beta > 0$ et $\beta < 0$) ont été trouvées en excellent accord avec les β théoriques obtenus à partir du R théorique. Le signe de A, à 156 MeV, permet d'affirmer que seules les valeurs $\beta < 0$ sont acceptables.

θ_L.	β théorique.	$\beta < 0$.	$\beta > 0$.
5°	$-8°20'$	–	–
8	$-13°20'$	-10^{+9}_{-18}	26^{+9}_{-18}
10	$-18°40'$	-16^{+5}_{-6}	36^{+5}_{-6}
15	$-34°10'$	$-38 \pm 3°30'$	$68 \pm 3°30'$

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) L. Wolfenstein, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 947; *Ann. Rev. of nucl. sc.*, 6, 1956, p. 43; R. Oehme, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 147.

(2) L. Wolfenstein, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 1654.

(3) G. Chew et M. Goldberger, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 778.

(4) A. Kerman, H. Mc Manus et R. Thaler, *Ann. Phys.*, 8, 1959, p. 551.

(5) L. Birds, D. N. Edwards, B. Rose, A. E. Taylor et E. Wood, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 329.

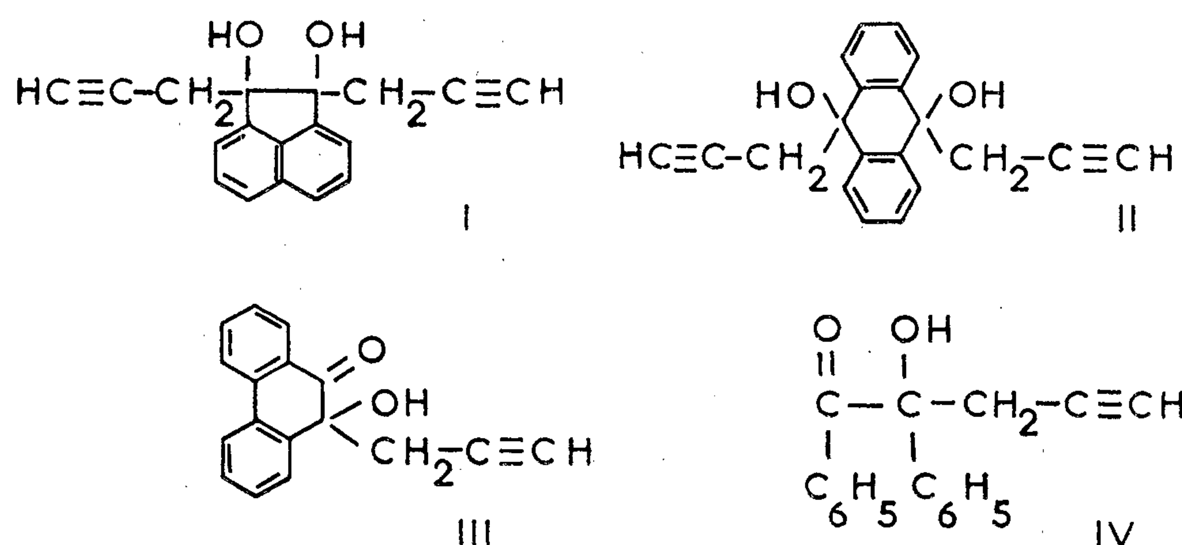
(6) O. Chamberlain, E. Segre, R. Tripp, G. Wiegand et T. Ypsilantis, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 1659.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du bromure de propargyl-aluminium sur les quinones et sur l'anthrone.* Note (*) de MM. **Romuald Skowronski** et **Wladyslav Chodkiewicz**, transmise par M. Marcel Delépine.

La réaction du bromure de propargyl-aluminium sur le benzile et la phénanthrènequinone s'arrête à une monocondensation, alors que l'acénaphtènequinone et l'anthraquinone fournissent les diquinols correspondants. L'action de ce même réactif sur l'anthrone donne l'ol attendu dont la déshydratation mène au propargyl-9 anthracène. L'isomérisation de ce dernier par les bases est signalée.

Le bromure de propargyl-aluminium est devenu un réactif très utilisé depuis les travaux de M. Gaudemar [1]; il nous a paru intéressant d'en étudier la condensation avec les quinones. Ce travail dont nous présentons les premiers résultats fait suite aux recherches que nous avons précédemment effectuées sur la chimie des quinones en série acétylénique [2] à [6].

Nous avons constaté que le bromure de propargyl-aluminium réagit sur l'acénaphtène-quinone et sur l'anthraquinone pour former les diquinols (I) (Rdt 85 %, F 176°) et (II) (Rdt 35 %, F 164°) respectivement. Par contre, la phénanthrènequinone conduit au monoquinol (III) (Rdt 86 %, F 95°) quelles que soient les proportions des réactifs utilisés. Il en est de même du benzile, dont la structure s'apparente à celle des orthoquinones, qui ne forme que le cétol (IV) (Rdt 72 %, F 101°).

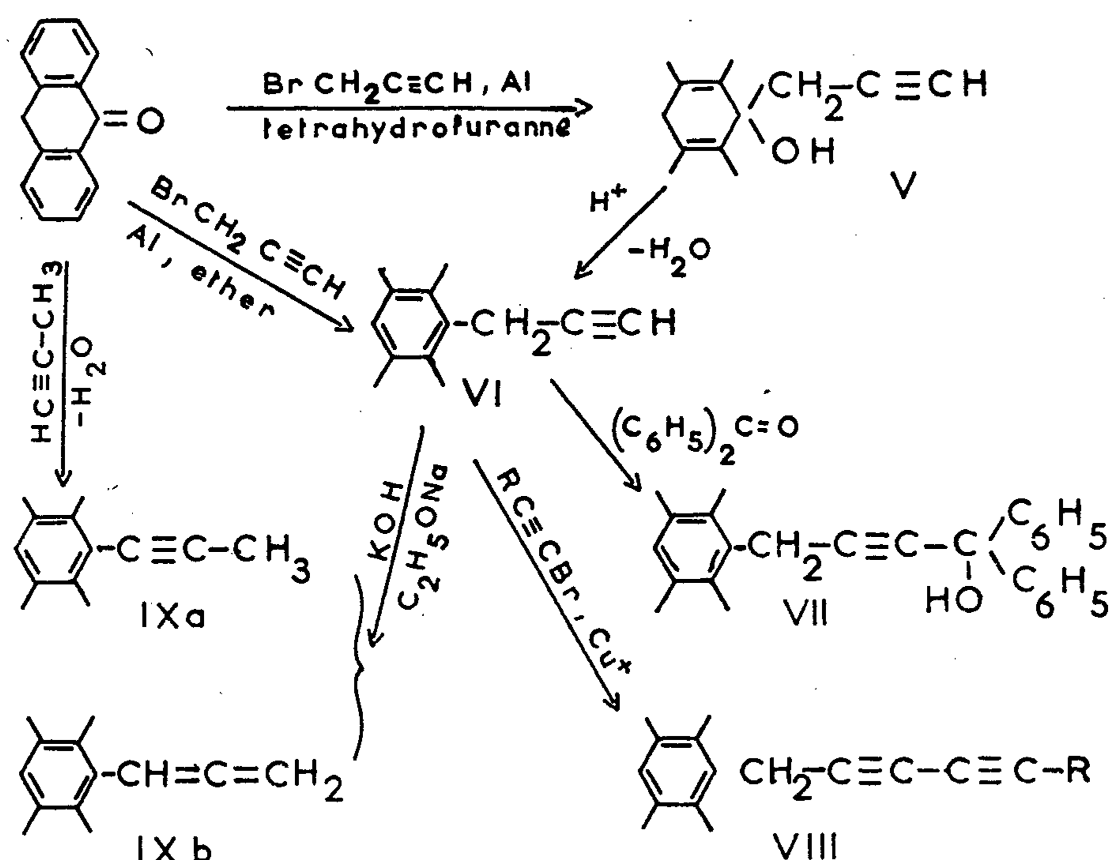


Toutes ces condensations ont été faites en solution tétrahydrofurannique, vers — 30°.

Nous avons particulièrement étudié le cas de l'anthraquinone qui s'est en réalité révélé complexe, les résultats obtenus dépendant notablement des conditions opératoires. Le produit principal de la réaction est le diquinol (II) (F 164°) également isolé dans le laboratoire du Professeur Prévost [7] et auquel il paraîtrait vraisemblable d'attribuer une structure cis. La seconde substance (F 211°) pourrait être le diquinol trans correspondant. Enfin l'analyse d'un troisième composé laisse à penser qu'il s'agit d'un produit (F 143°) formé aux dépens des diquinols (II)

précédents cis ou trans par monodéshydratation. L'étude de ce système est actuellement en cours.

La complexité des résultats précédents nous a conduits à examiner la condensation du bromure de propargyl-aluminium avec l'anthrone; cas plus simple puisqu'il ne met en jeu qu'une seule fonction carbonyle. Nous avons rapidement constaté que les produits formés dépendent beaucoup des conditions réactionnelles et, en particulier, du solvant mis en œuvre. Dans le tétrahydrofuranne solvant basique, la réaction s'arrête à l'ol (V) (Rdt % 91, F 85°) alors que dans l'éther, dont la basicité est plus faible, elle peut aller jusqu'au propargyl-9 anthracène (VI) (Rdt 81 %, F 124°) par déshydratation spontanée. Nous avons par ailleurs constaté que la déshydratation acide de l'ol (V) fournit avec d'excellents rendements ce même hydrocarbure (VI) (pureté par dosage de l'hydrogène acétylénique : 98 %).



La condensation du propargyl-anthracène (VI) avec la benzophénone par la méthode magnésienne conduit à l'alcool (VII) (Rdt 90 %, F 167°). Par double décomposition avec les dérivés bromés acétyléniques selon la méthode de Chodkiewicz ([8]) il est possible d'atteindre les diacétyléniques (VIII) dont nous avons groupé quelques représentants dans le tableau ci-dessous.

R.	Diacétyléniques (VIII). Rdt (%).	F (°C).
$(C_6H_5)_2C(OH)$—	84	142
C_6H_5—	80	173
$C_{14}H_9$—CH_2— (*)	98	353

(*) = $C_{14}H_9$, anthranyl-9.

L'action des bases (potasse, éthylates alcalins, etc.) transforme très facilement le carbure (VI), par prototropie, en une substance isomère

(Rdt 98 %, F 130°) pour laquelle il est possible d'hésiter entre les formules acétylénique substituée (IX *a*) et allénique (IX *b*). En vue d'une identification par voie chimique, la spectrographie infrarouge ne nous ayant permis aucune conclusion, nous avons condensé le magnésien du propyne sur l'anthrone puis déshydraté l'ol intermédiaire qui se forme en traces. Par chromatographie nous avons pu isoler avec un rendement très faible (1,5 %) la même substance que celle obtenue par transposition du carbure (VI) (points de fusion identiques, spectres infrarouge et ultraviolet semblables).

Ces considérations nous incitent à penser que le produit obtenu a bien la structure acétylénique substitué (IX *a*).

Nous avons constaté que les alcools (VII) et (VIII) [$R=(C_6H_5)_2C(OH)-$] se prêtent à des transpositions semblables en milieu basique. Nous poursuivons actuellement cette étude.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 13, 1956, p. 161.
(2) W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2061.
(3) W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2383.
(4) W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 116.
(5) W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 259.
(6) R. Skowronski, W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 552.
(7) Mme L. Miginiac, Communication privée.
(8) W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.*, 11, 1957, p. 821.

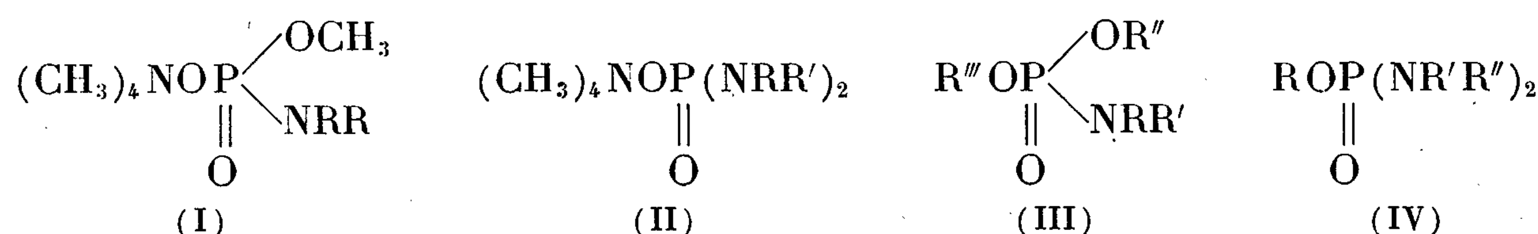
(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation d'esters amidés de l'acide orthophosphorique.* Note (*) de MM. **Jean Cheymol, Pierre Chabrier, Mohamed Sélim** et **Thuong Nguyen Thanh**, transmise par M. Marcel Delépine.

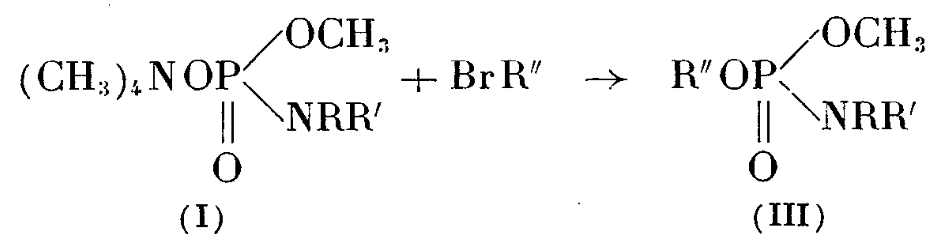
Les halogénures d'alcoyle réagissent sur les sels de tétraméthylammonium des monoesters phosphoramidés ou des phosphorodiamides pour conduire aux diesters phosphoramidés asymétriques ou aux monoesters phosphorodiamidés.

Dans une Note précédente [1] nous avons indiqué une méthode de préparation de sels de tétraméthylammonium de monoesters phosphoramidés (I) et de phosphorodiamides (II).

Dans cette Note nous décrivons la préparation de diesters phosphoramidés (III) et de monoesters phosphorodiamidés (IV)



1. *Diesters phosphoramidés* (III). — Ces substances s'obtiennent par action d'un halogénure d'alcoyle, de préférence le bromure, sur le sel de tétraméthylammonium d'un monoester méthylique phosphoramidé (I). La réaction s'effectue en milieu éthanol anhydre à 95° en tube scellé, selon l'équation



Le bromure de tétraméthylammonium insoluble dans l'alcool se sépare et le diester phosphoramidé passe en solution.

Le tableau A donne quelques constantes des produits nouveaux ainsi obtenus.

Tableau A.

$(CH_3O)R''OPONRR'$.
(III)

—NRR'.	R''.	É (°C/mm).	n_D^{25}.	Rdt (%).
$-N(C_2H_5)_2$	$-C_2H_5$	59-60/1	1,4214	75
$-N(C_2H_5)_2$	$-nC_3H_7$	64/0,6	1,4242	70
$-N(C_2H_5)_2$	$-nC_4H_9$	72/0,5	1,4269	72
$-N(C_2H_5)_2$	$-CH_2-C_6H_5$	114/0,6	1,4867	50
$-N\langle\quad\rangle$	$-C_2H_5$	79/0,1	1,4495	65
$-N\langle\quad\rangle O$	$-C_2H_5$	81/0,1	1,449	50
$-N\langle\quad\rangle O$	$-nC_3H_7$	96/0,1	1,45	50

Les diesters de phosphoramides possédant encore un groupement « méthyle » réagissent sur la triméthylamine vers 100° en tube scellé en milieu acétonique pour donner le sel de tétraméthylammonium correspondant (V).

Le tableau B donne quelques constantes des produits nouveaux ainsi obtenus.

TABLEAU B.

$$(CH_3)_4NOPO\begin{cases}OR'' \\ NRR'\end{cases}$$
$$\| $$
$$O$$

(V)

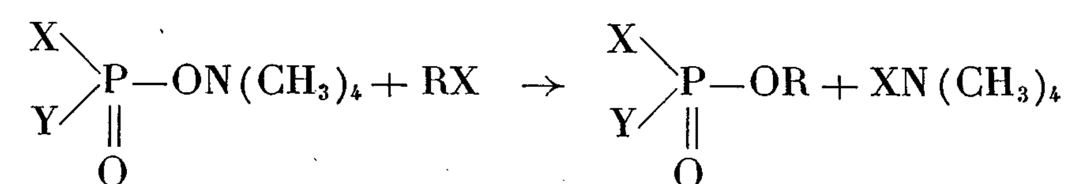
—NRR'.	R''.	F (°C).	Rdt (%).
$—N(C_2H_5)_2$	$—C_2H_5$	239	70
$—N(C_2H_5)_2$	$—n\,C_3H_7$	243	70
$—N(C_2H_5)_2$	$—n\,C_4H_9$	234	60
—N⟨pipéridino⟩	$—C_2H_5$	217	70
—N⟨⟩O (morpholino)	$—C_2H_5$	288	75
—N⟨⟩O (morpholino)	$—n\,C_3H_7$	299	75

Ces sels (IV) peuvent à leur tour réagir sur un bromure d'alcoyle pour conduire aux diesters de phosphoramide (III). C'est ainsi qu'on a préparé l'*o*-éthyl *o*-propylpipéridinophosphoramide ($É_{0,05}$ 82°; n_D^{25} 1,446) avec un rendement de 60 % à partir du sel de tétraméthylammonium de l'*o*-éthylpipéridinophosphoramide et du bromure de propyle. Ces sels de tétraméthylammonium (V) jouissent d'une propriété assez remarquable. En effet, si l'on fait passer une solution aqueuse d'un tel sel sur une résine échangeuse de cations, par exemple du type Amberlite IR 120, à raison de 3 g de résine pour 0,001 mol de substance, on obtient au sortir de la colonne une solution aqueuse d'acide monoalcoylphosphorique rigoureusement pur. Ce résultat est dû à l'acidolabilité des monoesters de l'acide amidophosphorique : l'amine rapidement libérée est totalement retenue par la résine.

Cette réaction constitue une bonne méthode de préparation des monoesters alcoylés de l'acide orthophosphorique.

2. *Monoesters phosphorodiamidés* (IV). — Comme dans le cas des diesters phosphorodiamidés, les monoesters méthyliques de phosphorodiamides donnent, avec la triméthylamine, un sel de tétraméthylammonium qui, par réaction de double décomposition avec un bromure d'alcoyle, donne l'ester alcoylphosphorodiamidé. C'est ainsi que nous avons préparé l'ester éthylique du dimorpholinophosphoramide ($É_{0,01}$ 90°) par action du bromure d'éthyle sur le dimorpholinophosphate de tétraméthylammonium.

Ces nouveaux exemples montrent le caractère de généralité de la réaction



dont nous signalerons prochainement d'autres possibilités.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

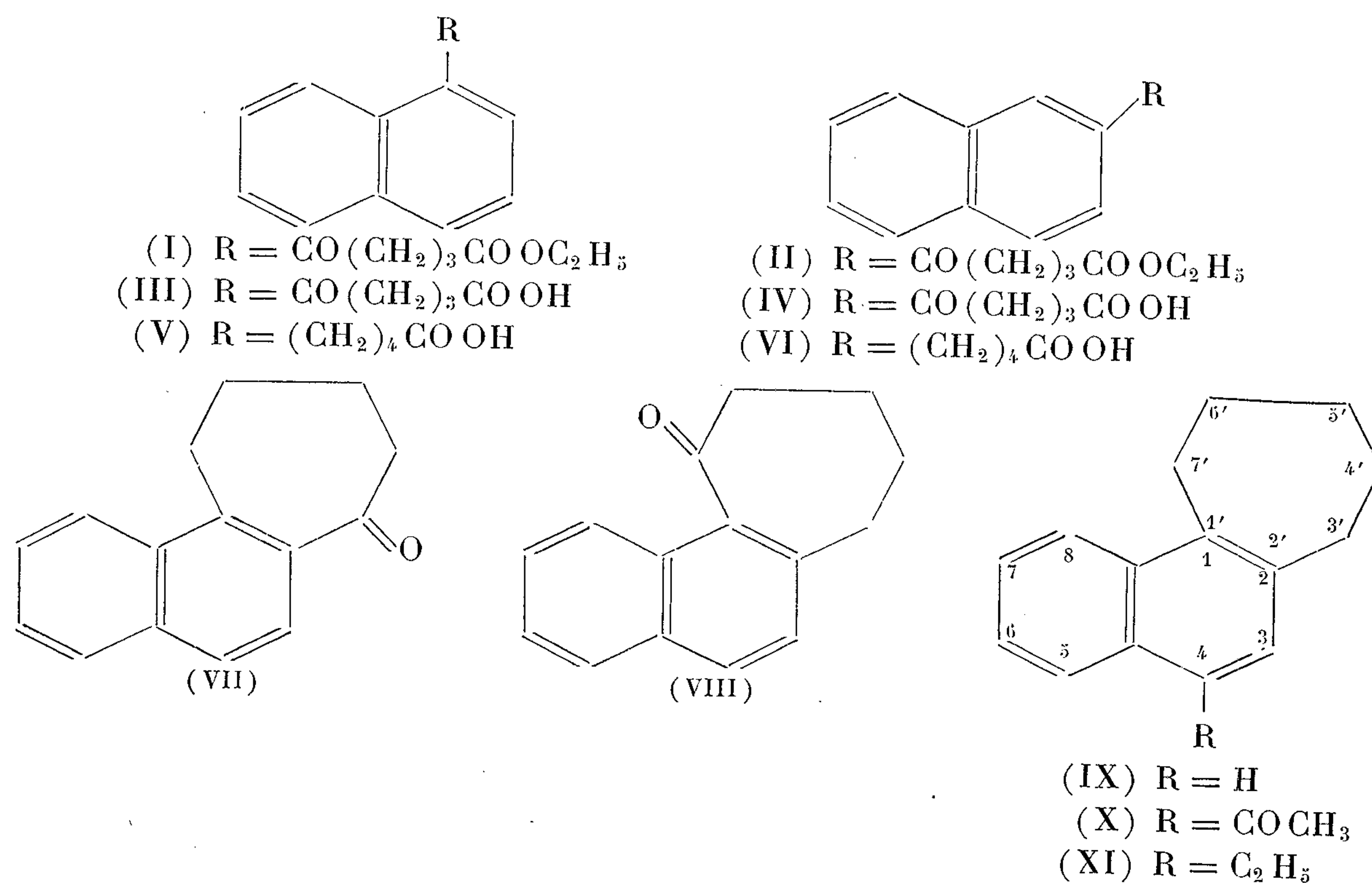
([1]) J. Cheymol, P. Chabrier, M. Sélim et Thuong Nguyen Thanh, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1240.

(*Institut de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude du naphto-1,2, 1',2' cycloheptène.* Note (*) de MM. **Robert Legros** et **Paul Cagniant**, transmise par M. Marcel Delépine.

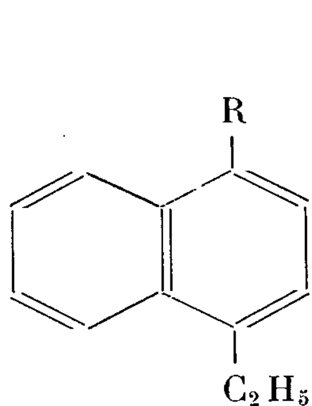
Les auteurs ont effectué la synthèse du naphto-1.2, 1'.2' cycloheptène à partir du naphtalène et du chlorure-ester glutarique. La substitution de cet hydrocarbure, au moyen de la réaction de Friedel-Crafts, a été étudiée; elle n'est pas univoque mais se fait de façon prépondérante en position 4. Ce fait a été prouvé par synthèse de l'éthyl-4 naphto-1.2, 1'.2' cycloheptène.

La condensation du naphtalène avec le chlorure-ester éthylique glutarique au moyen de Cl_3Al et en solution dans le CS_2 nous a donné le mélange des deux esters γ-(naphtoyl-1) et γ-(naphtoyl-2) butyrique (I) et (II). La structure de ces deux esters a été établie par action du même chlorure-ester glutarique avec le di-(naphtyl-1) cadmium et le di-(naphtyl-2) cadmium. Les acides cétoniques correspondants (III) et (IV) ont été réduits au moyen de la méthode de Wolff-Kishner-Minlon en les acides δ-(naphtyl-1) et δ-(naphtyl-2) valériques (V) et (VI). La cyclisation de ces deux acides au moyen de la technique de Gilmore et Horton ([1]) à l'acide polyphosphorique nous a conduits aux cétones cycliques attendues : naphto-1.2, 1'.2' cycloheptènone-3' (VII) et naphto-1.2, 1'.2' cycloheptènone-7' (VIII). La réduction de ces cétones cycliques donne l'hydrocarbure tricyclique attendu (IX), qui a été condensé avec le chlorure d'acétyle au moyen de Cl_3Al et en solution dans le CS_2; cette réaction nous a donné dans la proportion de 98 % environ une cétone cristal-

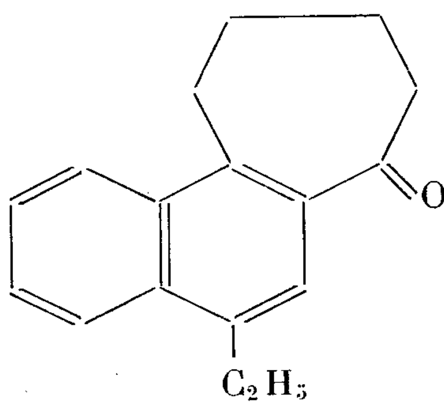


lisée F 98° à laquelle nous avons attribuée la formule (X) de l'acétyl-4 naphto-1.2, 1'.2' cycloheptène. La réduction de cette cétone au moyen

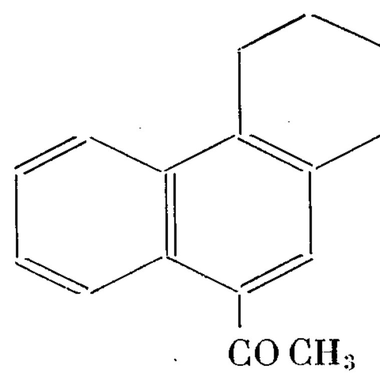
de la technique de Wolff-Kishner-Minlon nous a donné l'hydrocarbure (XI) : l'éthyl-4 naphto-1.2, 1'.2' cycloheptène, F 62°. Pour vérifier ce fait nous avons effectué la synthèse de l'hydrocarbure (XI) à partir de l'éthyl-1 naphtalène, que nous avons condensé avec le chlorure-ester glutarique, l'ester γ-(éthyl-4 naphtoyl-1) butyrique obtenu (XII) a été saponifié en l'acide cétonique correspondant (XIII) et celui-ci réduit en l'acide δ-(éthyl-4 naphtyl-1) valérique (XIV). La cyclisation de ce dernier acide au moyen de l'acide polyphosphorique, nous a donné l'éthyl-4 naphto-1.2, 1'.2' cycloheptènone-3' (XV) facilement réduite en l'éthyl-4 naphto-1.2, 1'.2' cycloheptène (XI), F 62°.



(XII) R = $CO(CH_2)_3COOC_2H_5$
(XIII) R = $CO(CH_2)_3COOH$
(XIV) R = $(CH_2)_4COOH$



(XV)



(XVI)

Pour conclure, nous pouvons dire que le naphto-1.2, 1'.2' cycloheptène se comporte vis-à-vis de la réaction de Friedel-Crafts, comme son homologue inférieur le tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène, dont l'acétylation donne dans des conditions analogues la cétone (acétyl-9 tétrahydro-1.2.3.4) phénanthrène (XVI) (²).

Description des composés nouveaux obtenus :

(I) $C_{17}H_{18}O_3$, É 177°, huile visqueuse, d_4^{18} 1,1353, n_D^{16} 1,5776; *dinitro*-2.4 *phénylhydrazone* $C_{23}H_{22}O_7N_4$ cristaux rouge orangé (alcool), F 130°.

(III) Acide cétonique correspondant $C_{15}H_{14}O_3$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 64°.

(V) Acide δ-(*naphtyl*-1) *valérique* $C_{15}H_{16}O_2$, $É_5$ 201°, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 86°,5. *Amide* $C_{15}H_{17}ON$, paillettes incolores (benzène), F 124,5-125°.

(II) $C_{17}H_{18}O_3$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 65°. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone* $C_{23}H_{22}O_7N_4$, cristaux rouge orangé (alcool), F_{inst} 218°.

(IV) Acide cétonique $C_{15}H_{14}O_3$, cristaux incolores (benzène), F 125,5-126°,5.

(VI) Acide δ-(*naphtyl*-2) *valérique* $C_{15}H_{16}O_2$, $É_7$ 210-212°, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 78°. *Amide* $C_{15}H_{17}ON$, paillettes incolores (benzène), F 137°.

(VII) *Naphto*-1.2, 1'.2' *cycloheptènone*-3' $C_{15}H_{14}O$, $É_3$ 170-171°, huile jaune très visqueuse ne cristallisant pas après plusieurs mois à la glacière, d_4^{22} 1,1522, $n_D^{18,6}$ 1,647. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone* $C_{21}H_{18}O_5N_4$, cristaux

rouges (alcool), F_{inst} 238°. *Semicarbazone* $C_{16}H_{17}ON_3$, cristaux incolores (alcool), F_{inst} 271°. *Oxime* $C_{15}H_{15}ON$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F_{inst} 173°.

(VIII) *Naphto*-1.2, 1'.2' *cycloheptènone*-7' $C_{15}H_{14}O$, $É_8$ 183-185°, huile jaune très visqueuse ne cristallisant pas. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone* $C_{21}H_{18}O_5N_4$, cristaux rouge orangé (alcool), F_{inst} 202°. *Semicarbazone* $C_{16}H_{17}ON_3$, cristaux incolores (alcool), F_{inst} 241°.

(IX) *Naphto*-1.2, 1'.2' *cycloheptène* $C_{15}H_{16}$, $É_{18,5}$ 190°, huile incolore, d_4^{22} 1,0624, $n_D^{21,2}$ 1,621 cristallisant peu à peu, paillettes incolores (alcool), F 35°,5 (cet hydrocarbure a déjà été obtenu par une autre méthode, F 41°) ([3]). *Picrate* $C_{21}H_{19}O_7N_3$, cristaux orangés (alcool absolu), F 103° [la bibliographie indique F 102 ([3])]; composé complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{28}H_{21}O_7N_3$, cristaux orangés (alcool absolu), F 91°.

(X) *Acétyl*-4 *naphto*-1.2, 1'.2' *cycloheptène* $C_{17}H_{18}O$, $É_{12}$ 224°, cristaux incolores (éther de pétrole), F 98°. *Dinitro*-2,4 *phénylhydrazone* $C_{23}H_{22}O_5N_4$, cristaux rouge brique (alcool), F 163°.

(XI) *Éthyl*-4 *naphto*-1.2, 1'.2' *cycloheptène* $C_{17}H_{20}$, $É_{12}$ 190°, huile incolore cristallisant peu à peu, paillettes nacrées incolores (benzène-éther de pétrole), F 62°; composé complexe avec la trinitro-2.4.7, fluorénone $C_{30}H_{25}O_7N_3$, cristaux rouges (alcool absolu), F 100°.

(XII) $C_{19}H_{22}O_3$, $É_3$ 212°, huile jaune très visqueuse, $n_D^{27,6}$ 1,578.

(XIII) Acide cétonique correspondant $C_{17}H_{18}O_3$, cristaux incolores (benzène), F 99,5-100°,5.

(XIV) *Acide* δ-(*éthyl*-4 *naphtyl*-1) *valérique*, $É_3$ 210°, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 122°.

(XV) $C_{17}H_{18}O$, $É_{17}$ 230°, cristaux incolores (éther de pétrole), F 90°. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone* $C_{23}H_{22}O_5N_4$, cristaux orangés (alcool), F_{inst} 224°,5.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) R. C. GILMORE et J. R. et W. J. HORTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1411.

(2) W. E. BACHMANN et M. W. CRONYN, *J. Org. Chem.*, 8, 1943, p. 458.

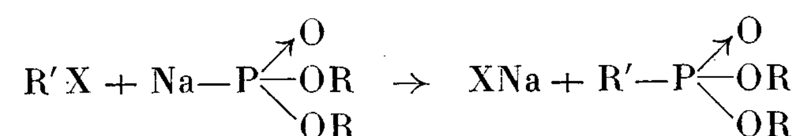
(3) H. CHRISTOL, R. JACQUIER et M. MOUSSERON, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 248.

(*Laboratoire des Hydrocarbures*, 2, *rue Boussingault*, *Strasbourg*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'action de l'α-bromocamphre sur le phosphite diéthylique sodé.* Note de MM. **Marcel de Botton** et **Georges Quesnel**, transmise par M. Marcel Delépine.

Nous avons étudié la réaction de l'α-bromocamphre sur le phosphite diéthylique sodé. Le composé résultant est le phosphate de la forme énolique du camphre dont l'hydrolyse conduit au camphre et à l'acide phosphorique.

Les phosphites dialcoyliques sodés réagissent sur les dérivés halogénés pour donner des phosphonates suivant la réaction, connue sous le nom de Michaelis-Becker-Arbuzov [1] :



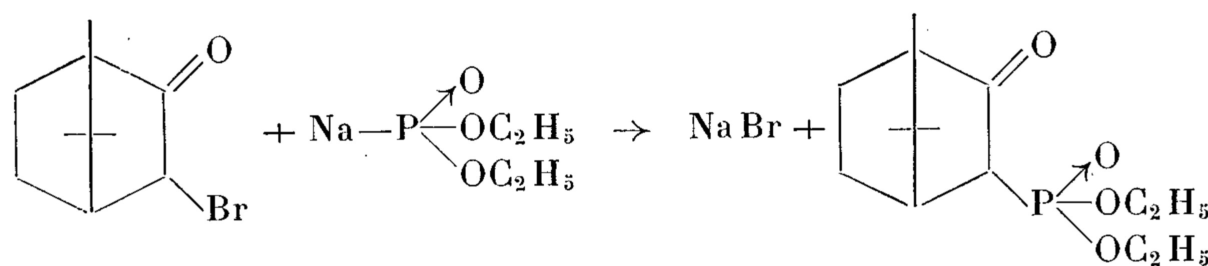
Nous avons voulu en étudier le mécanisme dans le cas de la réaction de l'α-bromocamphre sur le phosphite diéthylique sodé, et suivre la vitesse de réaction, au moyen de mesures polarimétriques.

Le camphre utilisé pour la préparation du dérivé bromé de départ présentait les constantes suivantes : F 176°; $[\alpha]_{578}$ + 46°,4 (éthanol, c : 5 %), dispersion D^{436}_{578} 2,85.

Les constantes du bromocamphre obtenu étaient : F 76°; $[\alpha]_{578}$ + 140°,8 (éthanol, c : 5 %); D^{436}_{578} 2,39.

Le phosphite diéthylique a été redistillé au moment de l'emploi et la sodation a été faite, par la méthode classique [2], dans le ballon réactionnel. Le solvant choisi est l'éther anhydre, plus volatil que le toluène ou la diméthylformamide, laquelle de plus n'est pas inerte au cours de la réaction.

Suivant B. A. Arbuzov et V. S. Vinogradova [3], on devait obtenir l'α-camphophosphonate diéthylique avec un rendement d'environ 60 %.



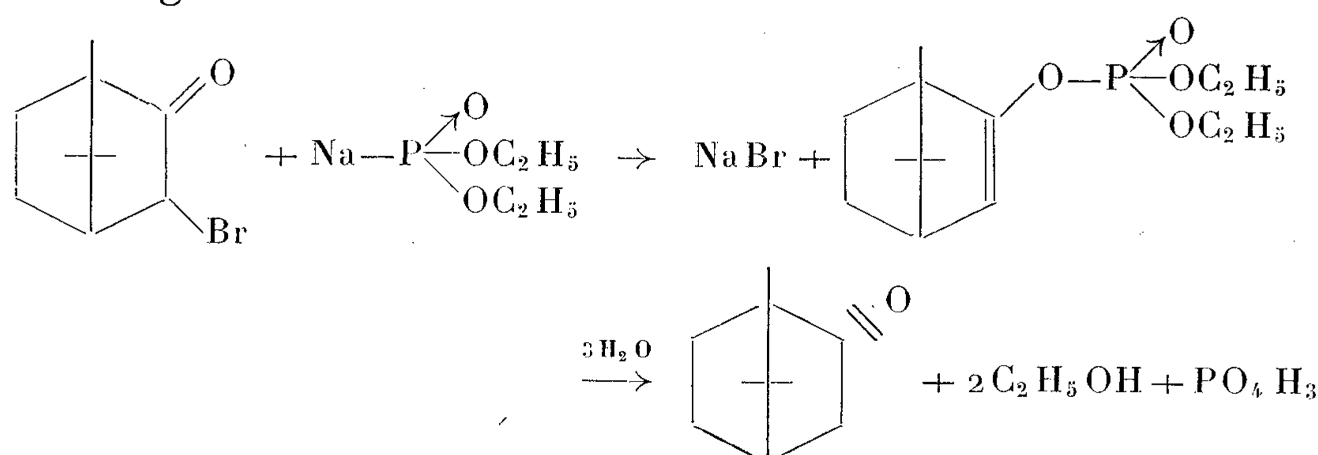
Ce composé, par hydrolyse, devait produire l'acide α-camphophosphonique dont les propriétés pharmacologiques pouvaient présenter des analogies avec celles des acides camphosulfoniques.

Nous avons opéré avec 1 mol de bromocamphre dans l'éther (solution N environ) additionnée sous azote et avec agitation mécanique à 2 mol de phosphite diéthylique sodé (solution 2 N environ). Cette addition provoque l'ébullition à reflux du solvant; à la fin de celle-ci, un dosage indique

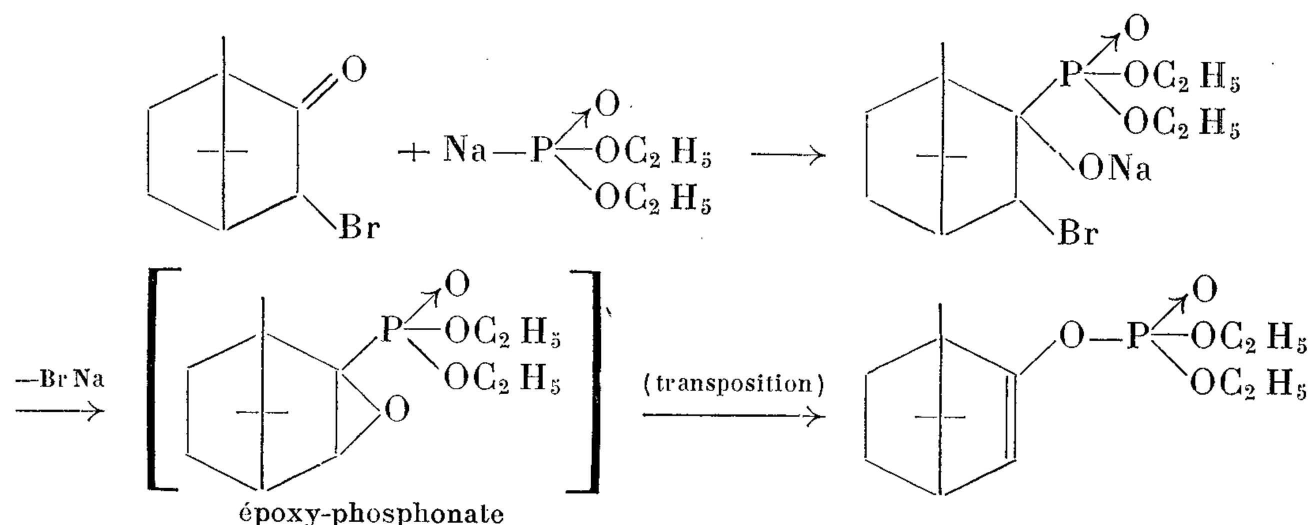
que tout le brome est minéralisé; il s'est formé un fin précipité de bromure de sodium qu'on sépare par filtration au moyen d'adjuvants.

La réaction est pratiquement instantanée et sa vitesse ne peut être suivie par une mesure polarimétrique. Le produit obtenu est un liquide huileux, jaunâtre, difficilement distillable sans décomposition; c'est pourquoi nous avons préféré en faire l'hydrolyse. Après celle-ci, on n'obtient pas d'acide camphophosphonique, mais du camphre et de l'acide phosphorique, provenant d'un phosphate d'énol du camphre formé pendant la réaction.

La réaction globale doit s'écrire :

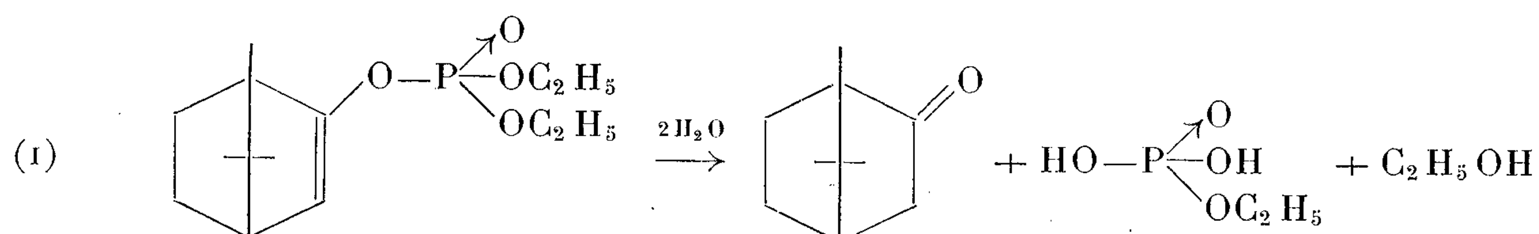


Cette réaction peut s'expliquer, selon B. A. Arbuzov, V. S. Vinogradova et N. A. Poleznaeva ([4]), par les stades intermédiaires suivants :

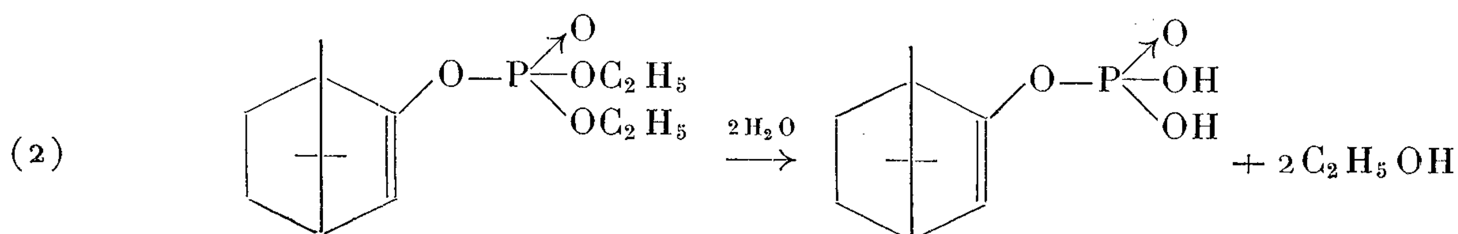


Le liquide huileux été soumis à un entraînement vapeur d'eau :

1° *En milieu neutre.* Au cours de cet entraînement, l'hydrolyse du phosphate d'énol a lieu de deux façons :

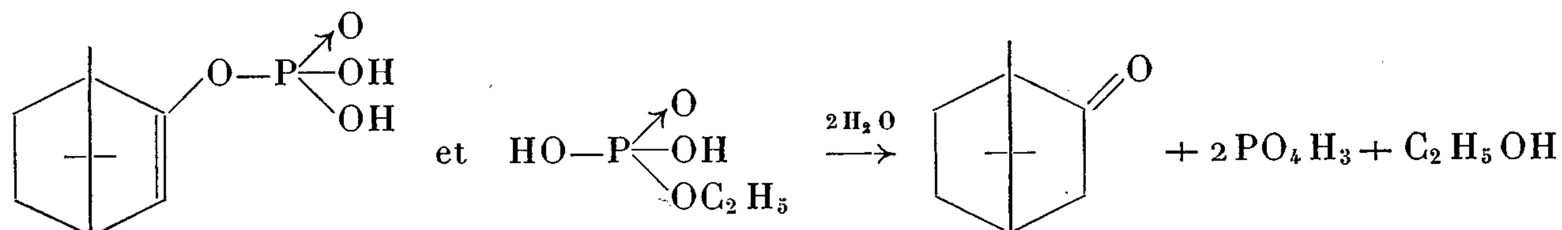


Le camphre entraîné correspond à 88 % du bromocamphre utilisé. Ce camphre présente les constantes : F 176°; $[\alpha]_{578}$ + 46°,8 (éthanol, c : 5 %); D_{578}^{436} 2,79, identiques à celles du camphre initial.



Le phosphate acide d'énol n'est pas entraîné.

2° *En milieu acide.* Lorsque par fractionnement du liquide recueilli, on vérifie que rien n'est plus entraîné, l'opération est continuée en milieu fortement acide (2,5 mol environ d'acide chlorhydrique concentré). Le phosphate acide d'énol s'hydrolyse alors, ainsi que le phosphate monoéthylique, et l'on obtient de nouveau du camphre, avec un rendement de 4 %, qui a les constantes suivantes : F 175°; $[\alpha]_{578}$ + 45°,9 (éthanol, c : 5 %); D_{578}^{436} 2,84.



Dans la partie aqueuse non entraînée à la vapeur d'eau, nous avons caractérisé des cristaux de phosphate acide de sodium et de l'acide phosphorique que nous avons dosé. Par précipitation et identification des sels de baryum, nous avons aussi vérifié qu'il n'y avait pas d'acide camphophosphonique.

Dans cette réaction, tout le phosphore du phosphite diéthylique sodé ayant réagi sur le bromocamphre est transformé en phosphate d'énol du camphre, quantitativement mis en évidence par le camphre recueilli.

(1) B. A. ARBUZOV, *Phosphoric esters and related compounds*, The Chemical Society, London (Symposium Cambridge), 1957, Special public. n° 8, p. 47 à 59.

(2) G. M. KOSOLAPOFE, *Organophosphorous compounds*, J. Willey and sons, New-York, 1950, p. 194.

(3) B. A. ARBUZOV et V. S. VINOGRADOVA, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk.*, 1957, p. 284.

(4) B. A. ARBUZOV, V. S. VINOGRADOVA et N. A. POLEZNAEVA, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 121, 1958, p. 641.

(*Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, 24, rue Lhomond. Paris 5e*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdes* [1]. *Holaphyllamine et holamine, alcaloïdes de l'*Holarrhena floribunda (*G. Don*) *Dur. et Schinz.* Note de MM. **Maurice-Marie Janot, André Cavé** et **Robert Goutarel**, transmise par M. Marcel Delépine.

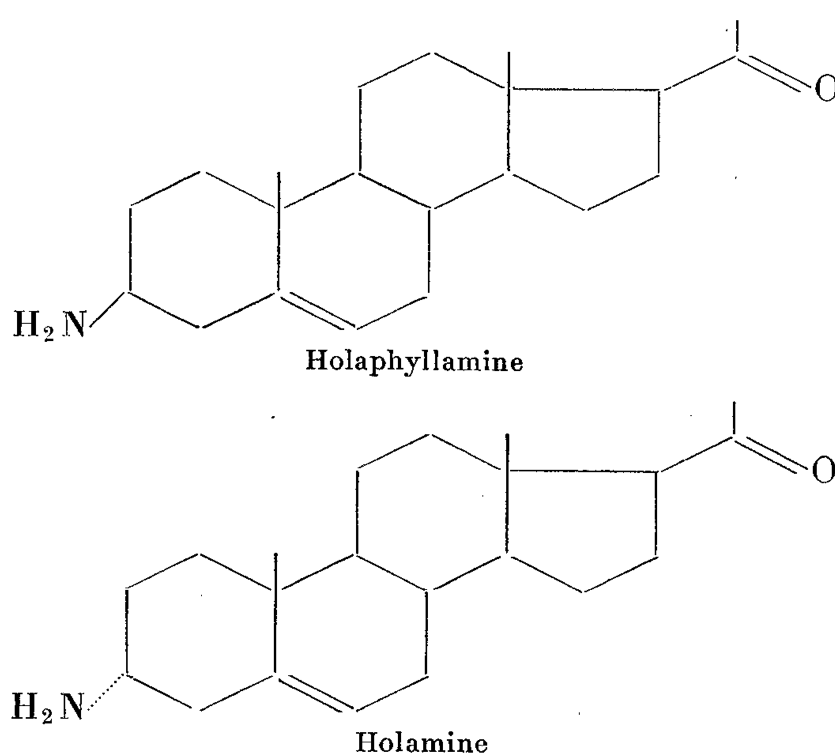
Détermination de la structure de deux nouveaux alcaloïdes retirés des feuilles de l'*Holarrhena floribunda* : l'holaphyllamine qui est le 3 β-amino-20 oxopregna-5-ène et l'holamine qui est le 3 α-amino-20 oxopregna-5-ène.

Dans une précédente publication [2] nous avons rapporté l'isolement à partir des feuilles d'une Apocynacée africaine, l'*Holarrhena floribunda* (G. Don) Dur. et Schinz, de trois alcaloïdes : togholamine, holaphylline et holaphyllamine.

La togholamine n'est pas un alcaloïde stéroïde alors que l'holaphylline appartient à ce groupe; la structure de cette dernière a été déterminée c'est le 3 β-méthylamino-20 oxopregna-5-ène. L'holaphyllamine, retirée d'une fraction soluble dans l'éther de pétrole dénommée B 2, avait été décrite sous forme de chlorhydrate, avec la formule brute : $C_{21}H_{33}ON$, HCl.

La chromatographie sur alumine de cette fraction B 2, nous a permis d'isoler une nouvelle quantité d'holaphylline et d'holaphyllamine ainsi qu'un nouvel alcaloïde que nous dénommons *holamine*.

L'holamine a été obtenue cristallisée de l'acétate d'éthyle; F 135-136°, $[\alpha]_D + 23°$ ($CHCl_3$, $c = 0,88$); pour $C_{21}H_{33}ON$, calculé %, C 79,94; H 10,54; N 4,44; trouvé %, C 79,84; H 10,54; N 4,47. Le spectre infrarouge est caractérisé par la présence d'une bande cétone à 1690 cm^{-1} et celui du chlorhydrate par une bande NH_3^+ à 2 030 cm^{-1}. L'holamine est donc comme l'holaphyllamine une amine primaire cétonique.



La structure de l'holaphyllamine a pu être déterminée par méthylation (réaction formaldéhyde-acide formique). On a obtenu une diméthylholaphyllamine, F 121°, $[\alpha]_D + 30°$ ($CHCl_3$, $c = 1,12$); pour $C_{23}H_{37}ON$, calculé %, C 80,41; H 10,86; N 4,08; trouvé %, C 80,44; H 11,01; N 4,29.

Les constantes physiques et le spectre infrarouge de la diméthylholaphyllamine sont identiques à ceux de la méthylholaphylline. L'holaphyllamine est donc le 3 β-amino- 20 oxopregna-5-ène.

L'hydrogénation, très difficile, de l'holamine nous avait fait penser [3] que cet alcaloïde pouvait être un dérivé 3.5-cyclostéroïde. Cependant nous avons pu réaliser cette hydrogénation en présence de charbon palladié à 15 %, en solution acétique. L'opération est très lente à la pression ordinaire. Le produit obtenu est identique à la funtumine [4], F 128°, $[\alpha]_D + 95°$, les spectres infrarouges sont superposables; pour $C_{21}H_{35}ON$, calculé %, C 79,44; H 11,11; N 4,41; trouvé %, C 79,24; H 11,02; N 4,71. L'holamine est donc une déhydrofuntumine. La position de la double liaison a été déterminée comme suit : la désamination de l'holamine, par la méthode de Ruschig, conduit à la progestérone avec un rendement de l'ordre de 40 %, F 129-131°, $[\alpha]_D + 180°$; pour $C_{21}H_{30}O_2$, calculé %, C 80,21; H 9,62; trouvé %, C 80,09; H 9,56; spectre ultraviolet, λ_{max} 241-242 mμ, log ε 4,23, correspondant à une cétone conjuguée. La diméthylholamine préparée par la réaction formaldéhyde-acide formique, F 137°, $[\alpha]_D + 17°,5$ ($CHCl_3$, $c = 1,14$); pour $C_{23}H_{37}ON$, calculé %, C 80,41; H 10,86; N 4,08; trouvé %, C 80,32; H 10,76, N 4,19; a été réduite par la méthode de Wolff-Kishner. On a obtenu une dihydrodesoxoholamine, F 131°, $[\alpha]_D - 50°$ ($CHCl_3$, $c = 1,18$); pour $C_{23}H_{39}N$, calculé %, C 83,82; H 11,93; trouvé %, C 83,95; H 11,92. Ce dérivé est identique au 3 α-diméthylamino pregna-5-ène antérieurement préparé par Haworth [5]. Enfin la dégradation d'Hofmann réalisée par pyrolyse de la base quaternaire obtenue à partir de la diméthylholamine (passage sur résine IR 410 de l'iodométhylate) conduit au 20-oxo pregna-3.5-diène identique à celui préparé dans les mêmes conditions à partir de la méthylholaphylline, F 144°, $[\alpha]_D - 61°$ ($CHCl_3$, $c = 1,16$); pour $C_{21}H_{30}O$, calculé %, C 84,51; H 10,13; trouvé %, C 84,58; H 10,23.

L'holamine est donc le 3 α-amino-20 oxopregna-5-ène. La réduction de l'holamine conduisant à la funtumine est assez inattendue. On sait en effet [6] que la réduction du 3 α-diméthylaminocholesta-5-ène, en solution acétique et en présence de catalyseur Adams, conduit à un dérivé du coprostane c'est-à-dire de la série stéroïde A/B cis. D'autres exemples de l'influence de la configuration en 3 sur l'orientation 5 α ou 5 β de l'hydrogénation des Δ_5-stéroïdes sont donnés par Shoppee [7] et il est classique d'admettre que les dérivés 3 β conduisent à la série A/B trans et les dérivés 3 α à la série A/B cis. La funtumine appartenant à la série A/B trans, on doit admettre dans le cas de la réduction de l'holamine, soit l'influence du catalyseur utilisé, soit l'encombrement moins grand du groupe NH_2, par rapport au groupe diméthylamino dans l'orientation de l'hydrogénation des dérivés du pregna-5-ène. Signalons d'autre part que l'hydrogénation de l'holamine en présence de platine Adams conduit à un mélange dont l'un des produits doit appartenir à la série A/B cis.

L'holaphyllamine, qui est l'isomère 3 β de l'holamine n'a pu être obtenue à l'état cristallisé, sous forme de base; ce qui semble typique d'un stéroïde amine primaire cétonique. Cette difficulté a déjà été signalée par Sorm (8); elle semble en rapport avec une polymérisation.

Dans le cas de l'holamine et de la funtumine, on peut penser que la fonction amine axiale est protégée par sa position particulièrement encombrée.

(1) Précédente publication sur le sujet : M.-M. Janot, Mlle F. Lainé et R. Goutarel, *Alcaloïdes stéroïdes. Funtuphyllamine B et malouétine, alcaloïdes du* Malouetia bequaertiana *E. Woodson* (*Ann. Pharm. fr.*, 18, 1960) (sous presse).

(2) M.-M. Janot, A. Cavé et R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 896.

(3) R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 755.

(4) M.-M. Janot, Khuong-Huu qui et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3076.

(5) R. D. Haworth, L. H. C. Lunts et J. Mc Kenna, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3749.

(6) L. Labler, V. Cerny et F. Sorm, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 19, 1954, p. 1249.

(7) J. R. Lewis et C. W. Shoppee, *Chemistry and Industry*, 1953, p. 897.

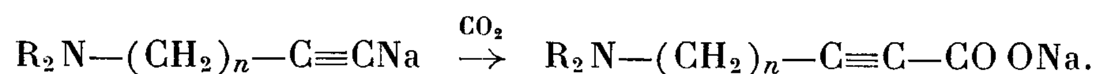
(8) J. Joska et F. Sorm, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 21, 1956, p. 754.

(*Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'acides α-acétyléniques dans la série de la pyridine.* Note (*) de MM. **Jean-Albert Gautier**, **Israël Marszak**, **Martin Olomucki** et **Marcel Miocque**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

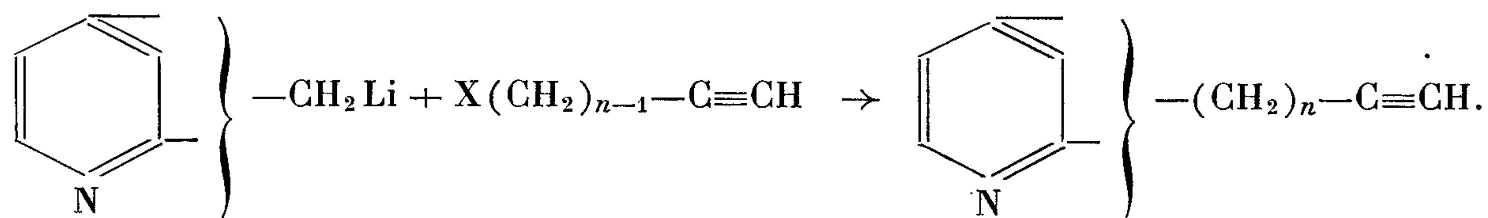
L'application de la technique de carbonatation des acétyléniques vrais aminés au cas des pyridylalcynes des séries 2 et 4 a permis de préparer les acides pyridyl-alcynoïques correspondants, $C_5H_4N—(CH_2)_n—C{\equiv}C—COOH$. Quelques dérivés de ces derniers composés sont également décrits.

Il y a quelques années, Marszak et Olomucki [1], [2] ont mis au point une méthode de synthèse d'aminoacides du type $R_2N—(CH_2)_n—C{\equiv}C—COOH$, par carbonatation des dérivés sodés des amines à fonction acétylénique vrai :



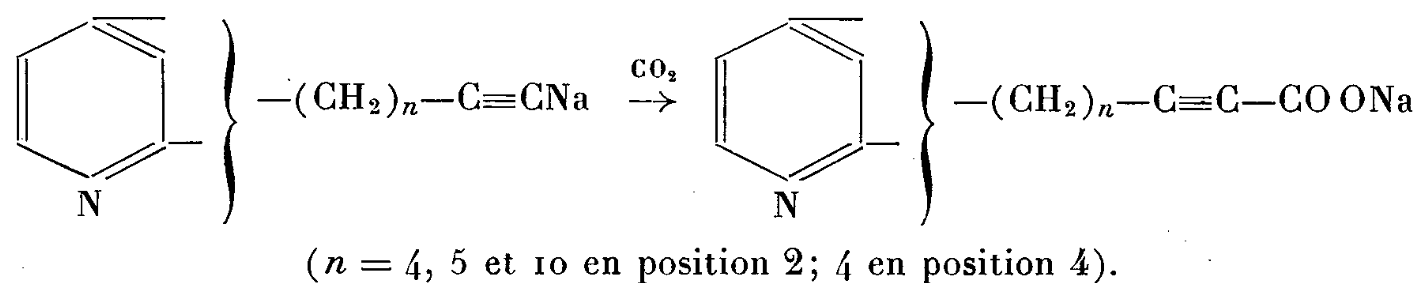
$$R_2N—(CH_2)_n—C{\equiv}CNa \xrightarrow{CO_2} R_2N—(CH_2)_n—C{\equiv}C—CO\,ONa.$$

D'autre part, Gautier, Marszak et Miocque [3], en faisant agir des halogénures à fonction acétylénique sur les dérivés lithiques des 2 et 4-picolines, ont préparé des pyridylalcynes vrais selon la réaction



Nous nous sommes proposés de voir dans quelle mesure la technique de carbonatation, élaborée dans la série des acétyléniques vrais dialcoylaminés, serait applicable au cas des pyridylalcynes.

Nous avons pu, effectivement, à partir des pyridylalcynes des séries 2 et 4, préparer une série d'acides ω-pyridyl-α-acétyléniques selon le schéma :



($n = 4$, 5 et 10 en position 2; 4 en position 4).

La technique utilisée emprunte les étapes suivantes :

On prépare les dérivés sodés des pyridylalcynes, $C_5H_4N—(CH_2)_n—C{\equiv}CNa$, par action de l'amidure de sodium sur les composés acétyléniques vrais correspondants, en opérant au sein de l'éther pour les deux termes $n = 4$ et 5 de la série 2 et dans un mélange d'éther et d'ammoniac liquide pour le (pyridyl-2)-dodécyne ($n = 10$) et le (pyridyl-4)-hexyne. Après avoir évaporé l'ammoniac, on fait barboter dans le mélange réactionnel de l'anhydride carbonique, puis ajoute de l'eau et sépare les couches éthérée et aqueuse. Dans la première on récupère une fraction du pyridylalcyne

initial qui n'a pas réagi (de l'ordre de 40 %). La couche aqueuse, neutralisée par l'acide sulfurique en présence de bleu de bromophénol, contient un mélange d'acide pyridylalcynoïque et de sulfate de sodium, qui sont séparés par cristallisation fractionnée.

Nous avons pu obtenir ainsi les acides attendus avec des rendements de l'ordre de 40 % (ou, en tenant compte de la récupération de la matière première, environ 70 %), à savoir :

(*Pyridyl*-2)-7 *heptyn*-2 *oïque*, $(C_5H_4N\text{-}2)-(CH_2)_4-C\equiv C-COOH$, $F_{(\text{éthanol})}$ 130°.

(*Pyridyl*-2)-8 *octyn*-2 *oïque*, $(C_5H_4N\text{-}2)-(CH_2)_5-C\equiv C-COOH$, $F_{(\text{éthanol})}$ 95°; chlorhydrate : $F_{(\text{acétone}+\text{éthanol})}$ 109-110°.

(*Pyridyl*-2)-13 *tridécyn*-2 *oïque*, $(C_5H_4N\text{-}2)-(CH_2)_{10}-C\equiv C-COOH$, $F_{(\text{acétone})}$ 87°; chlorhydrate : $F_{(\text{alcool}+\text{acétone})}$ 97-98°.

(*Pyridyl*-4)-7 *heptyn*-2 *oïque*, $(C_5H_4N\text{-}4)-(CH_2)_4-C\equiv C-COOH$, $F_{(\text{ac. acétique})}$ 235° (décomp.); chlorhydrate : $F_{(\text{éthanol})}$ 187°; picrate : $F_{(\text{eau}+\text{éthanol})}$ 100-101°.

Du fait de leur caractère amphotère, ces composés peuvent être titrés soit comme acides à l'aide de la soude alcoolique, soit comme bases par l'acide perchlorique en milieu acétique [4].

La triple liaison se manifeste par une bande du spectre infrarouge (2 230 cm^{-1}) caractéristique de la fonction acétylénique bisubstitué [5]; l'existence de cette fonction est vérifiée de plus par l'hydrogénation catalytique à température et pression ordinaires, en présence de nickel de Raney ou de palladium sur alumine, selon les cas. La fixation régulière de deux molécules d'hydrogène nous a permis d'isoler deux acides à chaîne saturée : le (*pyridyl*-2)-8 *octanoïque*, $(C_5H_4N\text{-}2)-(CH_2)_7-COOH$, $F_{(\text{acétone})}$ 45°, le (*pyridyl*-4)-7 *heptanoïque*, $(C_5H_4N\text{-}4)-(CH_2)_6-COOH$, $F_{(\text{éthanol})}$ 165-166°.

L'hydrogénation peut d'ailleurs être arrêtée, après fixation d'une seule molécule d'hydrogène, au stade éthylénique. Nous avons préparé de cette manière le (*pyridyl*-2)-8 *octen*-2 *oïque*, $(C_5H_4N\text{-}2)-(CH_2)_5-CH{=}CH-COOH$, $F_{(\text{éther}+\text{éther de pétrole})}$ 43-44°.

Les détails concernant la préparation ainsi que les propriétés de ces pyridylalcynoïques, dont l'étude est poursuivie, seront exposés dans un autre recueil.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) M. Olomucki et I. Marszak, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1338.
(2) I. Marszak et M. Olomucki, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 182.
(3) J. A. Gautier, I. Marszak et M. Miocque, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 415.
(4) J. A. Gautier et F. Pellerin, *Ann. Pharm. Fr.*, 10, 1952, p. 401.
(5) Nous devons la détermination des spectres infrarouges au Professeur J. Guy.

(*Laboratoire de Chimie organique de la Faculté de Pharmacie, Centre National de la Recherche Scientifique et Institut National de Recherche Chimique appliquée.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude par diffraction électronique localisée de cristaux de cassitérite et de stannate de calcium et de leur dissociation sous l'effet du bombardement électronique.* Note (*) de M. **Pierre Selme** et M[lle] **Odile Croissant**, présentée par M. Armand de Grammont.

Cassitérite. — La cassitérite SnO_2 est rarement formée de cristaux assez minces pour permettre leur étude par diffraction électronique, d'où la nécessité de recourir à leur broyage. Pour éviter l'introduction d'impuretés extérieures au cours de la préparation, deux cristaux ont été frottés l'un contre l'autre au-dessus d'un film de carbone. D'autres cristaux ont été broyés au mortier d'agate et la poussière obtenue dispersée dans l'eau. Les cristaux utilisés provenaient, soit de cassitérite synthétique, soit de cassitérite naturelle provenant de Breitenbrunn près de Schwartzenberg (Saxe) ou de Araca Potosi (Bolivie).

Observés au microscope électronique, les éclats cristallins ne présentent généralement pas d'arêtes bien définies; leurs dimensions s'échelonnent de quelques dixièmes à une dizaine de microns. Leur étude par diffraction électronique localisée ([1]) a été effectuée sous une tension de $75 \pm 0,2$ kV. Nous avons interprété les diagrammes correspondant à sept orientations différentes : les plans du réseau réciproque (001), (100), (101), (110), (111), (120) et (201) étant normaux à l'axe du microscope (*fig.* 1 et 2), ce qui a permis de déterminer les paramètres du cristal :

$$a = b = 3,74\,\text{Å}, \qquad c = 3,19\,\text{Å}.$$

Il est à noter que les orientations les plus fréquemment rencontrées sont (101) et (110); dans ces orientations, le cristal présente une épaisseur moindre au voisinage d'une arête.

Dans presque tous les cas, on a constaté la présence de taches d'indices $0\,kl$ pour $k + l$ impair; ces taches sont interdites par le groupe de symétries P $4/mnm$ déterminé par l'analyse aux rayons X. Ceci peut être interprété par un effet dynamique existant dans les cristaux suffisamment parfaits et épais; la présence fréquente de lignes de Kikuchi dans les diagrammes est en faveur de cette hypothèse (*fig.* 2). Dans de nombreux cas l'intensité des taches d'indices $h + k + l = 2n + 1$ est très faible; parfois même elles disparaissent.

Dissociation par les électrons. — En focalisant un faisceau électronique intense sur un cristal d'épaisseur suffisante pour absorber une énergie notable, celui-ci s'amincit par évaporation tout en restant monocristallin; cet amincissement est plus rapide dans certaines directions privilégiées, laissant apparaître un bord dentelé. Parfois après évaporation d'une certaine quantité de SnO_2, de longues aiguilles tétragonales se développent rapidement sur la face d'un cristal située à proximité d'un autre (*fig.* 3). Ces

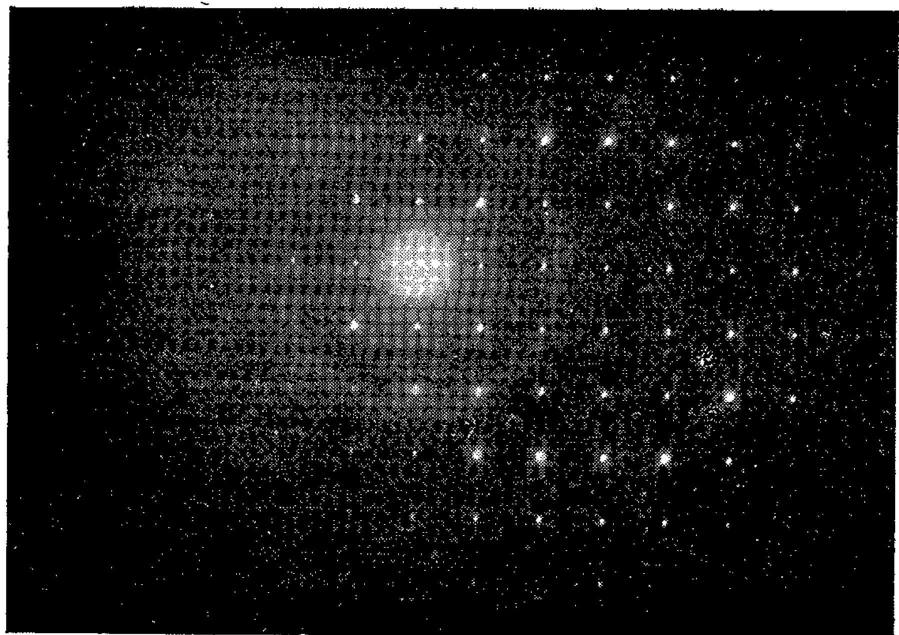


Fig. 1. — Plan (001) du SnO_2.

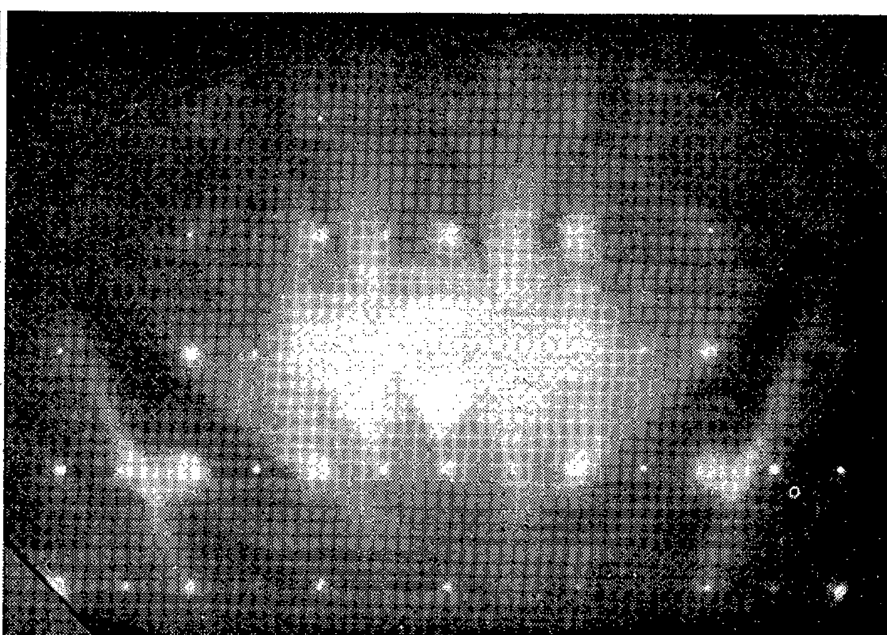


Fig. 2. — Plan (101) du SnO_2.



Fig. 3 (G × 26 000).

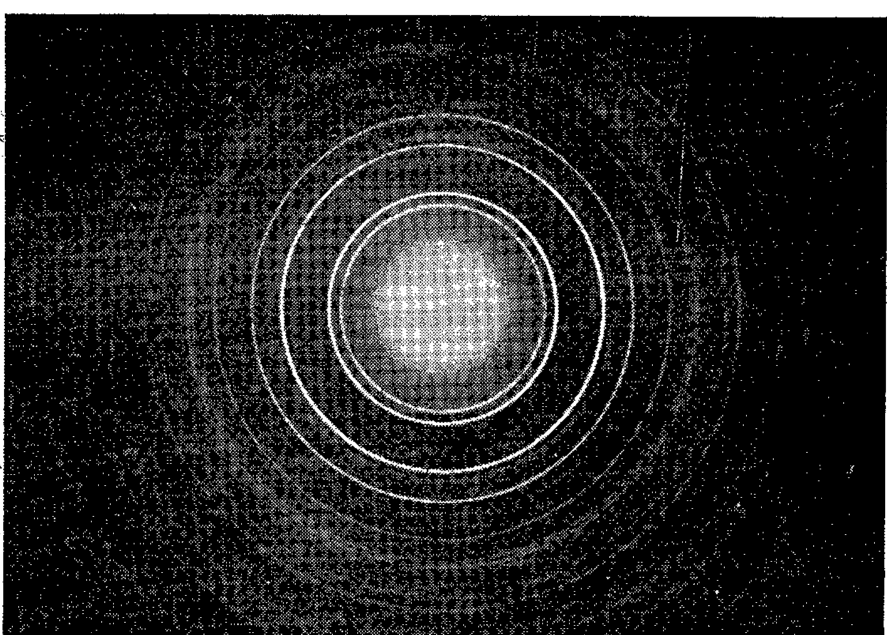


Fig. 4. — SnO.

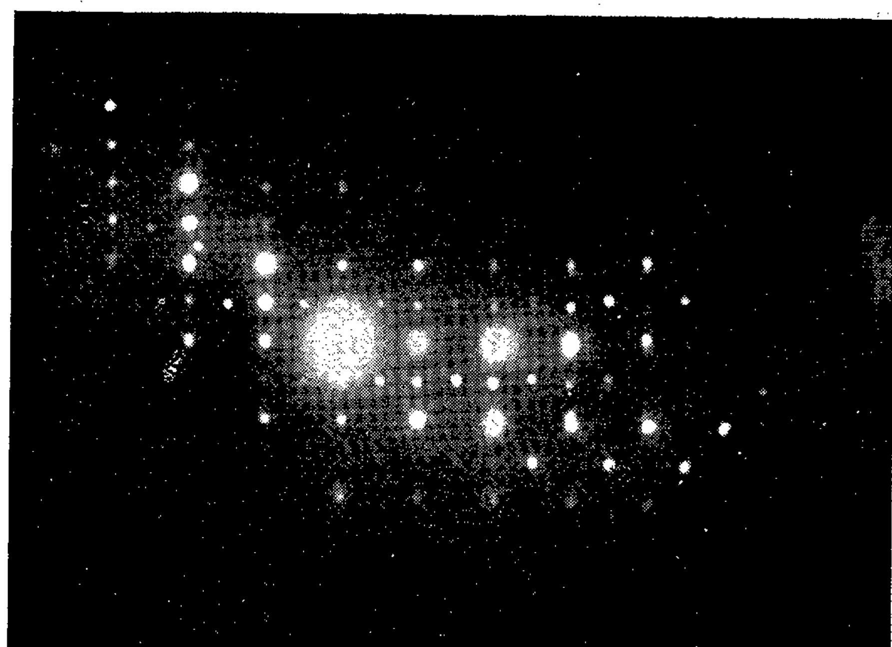


Fig. 5. — Plan (010) du $CaSnO_3$.

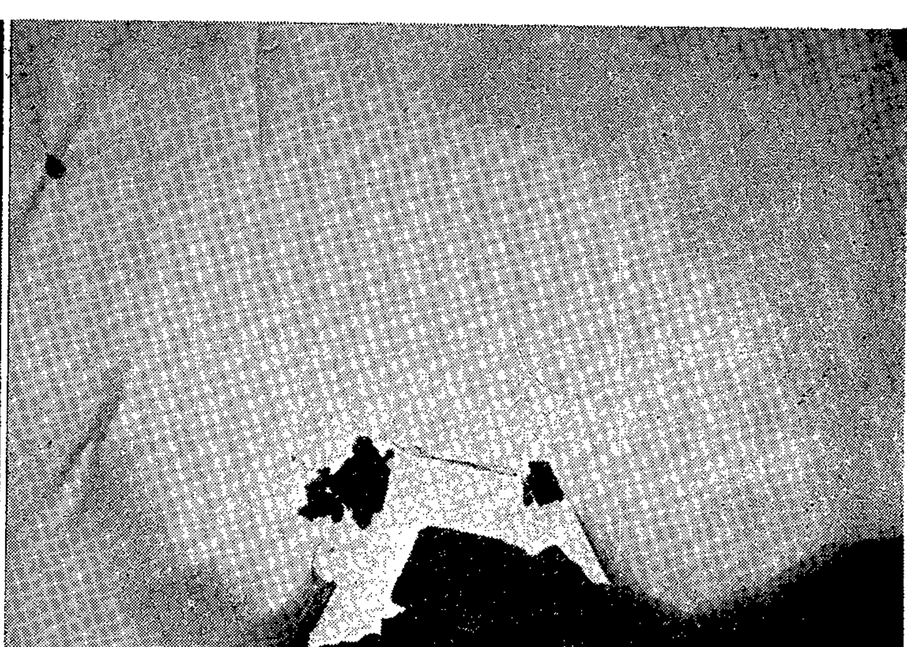


Fig. 6 (G × 4 000).

aiguilles donnent des diagrammes manifestant le plus souvent une épitaxie sur le cristal de base. D'autres fois enfin, le cristal fond, formant une sphérule presque monocristalline. En même temps, il se forme un dépôt sur le film de carbone, à une certaine distance du cristal bombardé : au voisinage immédiat de ce dernier on rencontre une zone circulaire exempte de tout dépôt, puis une zone très dense donnant des anneaux peu nets indiquant une cristallisation en très fines particules identifiées comme un mélange de Sn et de SnO_2; ce dépôt recristallise très rapidement sous l'action des électrons; les anneaux de l'étain disparaissent alors. Plus loin, le dépôt devient moins dense et donne des anneaux correspondant à un mélange de SnO_2 et de SnO, et enfin à la périphérie, le diagramme présente des anneaux très nets correspondant à SnO seul (*fig.* 4).

Stannate de calcium. — Le stannate de calcium $CaSnO_3$ préparé par synthèse se présente en très petits cristaux de forme parallélépipèdique dont les dimensions s'échelonnent de quelques dixièmes à quelques dizaines de microns.

Les préparations ont été faites, soit à partir d'une suspension de ces cristaux dans l'eau dont une goutte est déposée sur un film de carbone, soit par simple saupoudrage du film.

Peu de ces cristaux ont une épaisseur assez faible pour être traversée par le faisceau d'électrons. Parmi ceux-ci, quelques-uns ont donné des lignes de Kikuchi indiquant un produit bien cristallisé. Dans tous les cas, les diagrammes sont assez fugaces, manifestant l'instabilité du stannate sous le faisceau électronique.

La structure antérieurement déterminée par rayons X ([2]) indique que le $CaSnO_3$ cristallise dans le système orthorhombique ($a = 11{,}056$ Å; $b = 7{,}882$ Å; $c = 11{,}324$ Å) et qu'il existe aussi une maille monoclinique, pseudo-cubique avec $a_0 = c_0 = 3{,}95$ Å; $b_0 = 3{,}94$ Å; $\beta = 91^\circ 30'$ du type Perovskite.

Les paramètres cristallins ont pu être déterminés par dépouillement des diagrammes correspondant à diverses orientations. Trois types de diagrammes ont été obtenus :

1° Les cristaux d'épaisseur moyenne dont les diagrammes peuvent être interprétés à partir d'une structure orthorhombique [orientation des plans (010) et (100), normale à l'axe de l'appareil] (*fig.* 5).

2° Quelques cristaux plus minces dont des diagrammes peu nombreux correspondent à un cube simple d'arête $a_0 = 3{,}95$ Å.

3° Des cristaux minces donnant des diagrammes cubiques avec les extinctions $h + k + l = 2n + 1$, ce qui correspond dans le réseau primitif à un cube centré d'arête $a_0 = 3{,}95$ Å.

Parfois, les taches $h + k + l = 2n + 1$ apparaissent faiblement.

Dissociation par faisceau d'électrons. — En focalisant un faisceau électronique intense sur les cristaux, ceux-ci deviennent moins opaques, voire lacunaires, tout en conservant à peu près la même forme. Leur diagramme commence par manifester une texture fibreuse, puis il se forme des anneaux caractéristiques du CaO présentant quelques orientations fibreuses qui disparaissent par la suite, les anneaux devenant très nets. Parfois, au contraire, il se forme un monocristal de CaO. En même temps, on observe, sur l'image de la préparation, des auréoles qui entourent le cristal (*fig.* 6) comme dans le cas de la cassitérite. La composition de ces auréoles varie quand on s'éloigne du cristal : elles sont composées successivement de $Sn + SnO_2$, puis $SnO_2 + SnO$ et enfin de SnO (*fig.* 4).

L'introduction d'une légère fuite d'air au niveau de l'objet semble retarder la destruction du cristal en s'opposant à la réduction de SnO_2.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) Pour cette étude, nous avons utilisé un microscope électronique « OPL » dont la distance équivalente objet-plaque est de 485 mm, cette valeur étant définie à ± 0,5 % et indépendante de l'excitation de l'objectif, ce qui nous a évité de recourir à un étalonnage interne. L'emploi d'une platine inclinable de ± 10° dans tous les azimuths nous a été utile pour rendre un plan réticulaire déterminé perpendiculaire à l'axe de l'appareil à 10′ près.

(2) H. D. Megaw, *Proc. Phys. Soc.* (*London*), 58, 1946, p. 133.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Essai de détermination expérimentale de la résistivité électrique des couches profondes de l'écorce terrestre.* Note (*) de MM. **Léon Migaux**, **Jean-Louis Astier** et **Philippe Revol**, présentée par M. Charles Jacob.

Les possibilités de détermination directe de la résistivité de l'écorce sont le plus souvent limitées à des profondeurs de quelques kilomètres, qu'il s'agisse de mesures dans des forages profonds ou de mesures effectuées à partir de la surface, à l'occasion, notamment, de campagnes de prospection. Quant aux déterminations indirectes, qu'elles soient fondées sur l'étude des variations des champs magnétiques et électriques naturels, ou sur l'étude des matériaux constituant l'écorce placée dans des conditions de pression et de température convenables, elles ne fournissent généralement que des ordres de grandeur relatifs à des bandes de terrain d'épaisseurs considérables, de l'ordre de plusieurs centaines de kilomètres. Il existe donc une lacune de nos connaissances, relative aux premières dizaines de kilomètres de l'écorce et c'est celle-ci que nous nous sommes proposé de réduire par l'essai qui suit.

La méthode employée était celle du quadripôle classique, basée sur la mesure du champ électrique créé en leur milieu par deux prises de terre (A, B) par lesquelles on envoie dans le sol un courant continu. C'est par la mise en œuvre de moyens matériels plus importants et par l'amélioration de la précision des mesures que nous avons réalisé une profondeur d'investigation supérieure à celles atteintes jusqu'à présent. Deux expériences utilisant la même méthode ont d'ailleurs précédé la nôtre.

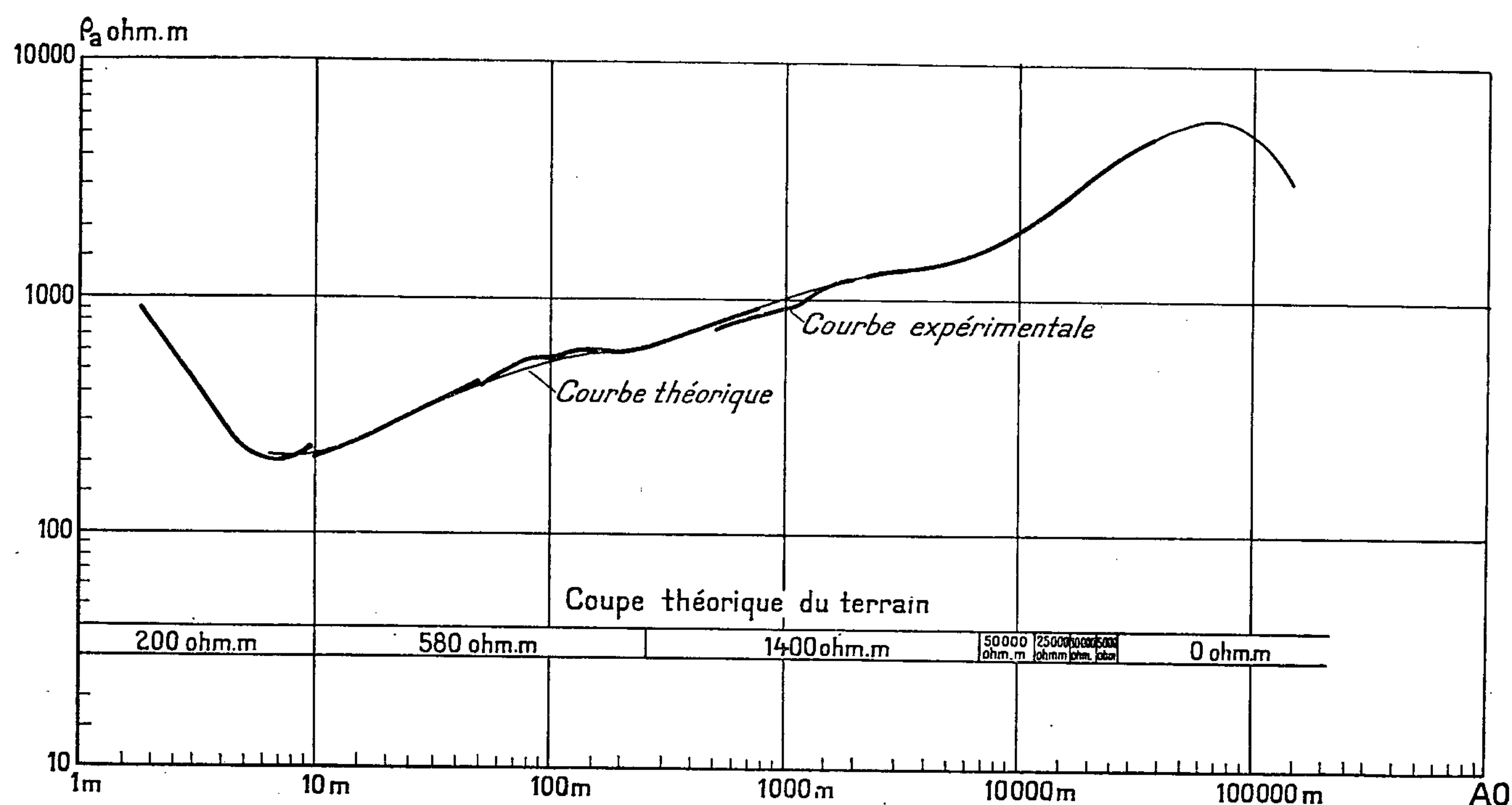
Après un premier essai infructueux dans le Massif Central (plateau de Millevaches) où l'intensité des courants de fuites industriels n'a pas permis des mesures assez précises, notre « sondage électrique » a été exécuté en Vendée sur le massif granitique de Mortagne qui constitue un panneau assez vaste, et de topographie calme, de roches cristallines relativement homogènes. Ce massif (environ 100 km de long sur 15 de large, allongé dans la direction Ouest-Nord-Ouest), constitué par un granite granulitique homogène, émerge au milieu de schistes briovériens dont la puissance serait de l'ordre de 1000 m.

Des mesures préliminaires ont permis de s'assurer de l'uniformité des conditions de surface (environ 20 m d'un terrain à environ 200 Ω.m surmontant la roche saine plus résistante) ainsi que de la relative faiblesse des courants telluriques naturels et artificiels.

Les prises d'envoi de courant (A et B) s'échelonnaient le long de l'axe du massif, entre Bressuire et Nantes, atteignant un écartement maximal de 70 km. L'isolement des câbles qui les reliaient a fait l'objet pour chaque mesure, de rigoureux essais de fuites. Pour mettre en évidence d'éventuels

effets locaux toutes les grandes mesures (grande distance A-B) ont été reprises en déplaçant les prises d'envoi latéralement d'environ 1 km. De même les électrodes de mesures de d. d. p. (M et N), approximativement alignées avec A-B et proches de leur milieu, au Nord-Ouest de Mortagne, ont été systématiquement doublées. De plus, un couple d'électrodes de mesure alignées perpendiculairement à AB a permis de s'assurer que le champ n'a pas subi de rotation importante.

Le courant envoyé dans le sol, sous une tension de 400 à 800 V, avait une intensité de l'ordre de 1 A et son inversion conduisait, pour les grandes mesures, à des champs voisins de 2 mV/km au milieu du dispositif.



Sondage électrique de Mortagne. Essai d'interprétation.

Pour éliminer l'effet des courants naturels, les valeurs adoptées du champ (et du courant), pour chaque position des prises d'envoi et de mesure, étaient les moyennes résultant de nombreuses inversions (50 à 400), se succédant toutes les 10 à 20 s, temps suffisant pour éliminer les phénomènes transitoires; la dispersion exprimée en e. m. q. était toujours $< 2\,\%$. Courant et champ étaient enregistrés de façon continue.

Comme on le sait, le paramètre étudié est la « résistivité apparente » ρ_a définie comme la résistivité du terrain homogène qui donnerait, avec le dispositif (AB, MN) et l'intensité de courant (I) utilisés, la même d. d. p. (ΔV) que celle qui a été effectivement observée. Son expression, pour un dispositif symétrique et rectiligne, est

$$\rho = \frac{\pi}{4}\,\frac{\overline{AB}^2 - \overline{MN}^2}{\overline{MN}}\,\frac{\Delta V}{I}$$

L'ensemble des résultats est résumé sous forme d'une courbe qui représente, à échelle bilogarithmique, ρ_a, portée en ordonnée, en fonction de la demi-longueur AO de la ligne d'envoi, portée en abscisse (*fig.* 1).

Il est impossible, en pratique, de déduire d'une telle courbe la succession des résistivités vraies avec la profondeur, même si l'on suppose une stratification parfaitement horizontale, car d'amples variations simultanées des épaisseurs et des résistivités peuvent se compenser et n'avoir, sur cette courbe, qu'une influence inférieure aux erreurs de mesure. Dans notre cas si l'on peut montrer que l'influence de l'océan, trop éloigné, est négligeable, il est possible que les schistes précambriens, moins résistants, flanquant le massif granitique, aient un effet latéral, et soient responsables du palier des ρ_a pour les mesures en AO = 4 000 m.

Mais on peut aussi, et de bien des façons, interpréter les résultats obtenus en ne considérant que des variations de résistivité avec la profondeur. Sans insister sur les terrains peu profonds, disons seulement qu'environ 10 m à 200 Ω.m suivis de 250 m à 580 Ω.m, puis de 7 000 m à 1400 Ω.m rendent parfaitement compte du début du diagramme expérimental (*voir* courbe théorique correspondante, *fig.* 1). Les conclusions essentielles résultent de la fin de ce diagramme; celle-ci montre : 1° une forte et rapide augmentation de la résistivité vers 7 000 m; la résistivité vraie atteint sûrement 15 000 Ω.m sans qu'on puisse lui assigner de limite supérieure; 2° une épaisseur (e) telle du terrain résistant correspondant, que sa résistance verticale (produit $e\rho$) soit > 250 MΩ/m²; cette résistance est probablement voisine de 400 MΩ/m², mais ne devrait pas dépasser 1000 MΩ/m². La valeur moyenne de cette résistance pourrait correspondre, par exemple, à 25 km d'un terrain à 16 000 Ω.m ou à 8 000 m à 50 000 Ω.m. Celui-ci serait suivi d'un milieu beaucoup plus conducteur, sans qu'on puisse rien affirmer de la nature de la transition (1).

Pour expliquer ces résistivités élevées à grande profondeur, il faut admettre que l'augmentation de conductibilité qui devrait résulter de celle de la température est largement compensée par une diminution de la proportion d'électrolyte dans les roches.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) Sur la figure nous avons représenté la courbe théorique correspondant à 5 000 m à 50 000 Ω.m suivi d'une décroissance graduelle de la résistivité. On constate que sa branche montante est en excellent accord avec la courbe mesurée, mais pour confirmer sa branche descendante, c'est-à-dire pour situer le toit du milieu conducteur, il eût fallu des lignes d'envoi atteignant 200 à 300 km de longueur.

GRAVIMÉTRIE. — *Variations de la pesanteur dans la région de Pointe Géologie en Terre Adélie.* Note (*) de M. **Gaston Rouillon**, présentée par M. André Danjon.

Une étude de la pesanteur a été faite au voisinage et en avant de la côte glaciaire de Terre Adélie dans sa partie centrale. Les mesures aux points rocheux ont été complétées pendant l'hiver par des stations sur la glace de mer et sur une langue glaciaire. Les valeurs de la pesanteur dans la région de Pointe Géologie sont influencées par la présence d'un fjord sous-glaciaire de vastes dimensions qui crée un très fort gradient d'anomalies négatives.

Au cours de la troisième expédition antarctique française de l'Année Géophysique Internationale, nous avons effectué depuis la base Dumont d'Urville (66° 40′ S, 140° 01′ E) une série de mesures gravimétriques nouvelles dans une zone de 280 km² englobant l'archipel de Pointe Géologie en Terre Adélie.

Ces mesures, exécutées pendant la période hivernale, du 15 mars au 24 octobre 1958, comprennent 71 stations en des points rocheux (îles ou caps du continent), 12 sur la glace de mer et 5 sur la langue glaciaire de l'Astrolabe.

Elles ont été effectuées avec un gravimètre Worden n° 332 non thermostaté, modèle géodésique, dont le petit cadran fournissant des mesures à la précision du centième de milligal a seul été utilisé pour l'établissement de ce réseau.

Ces stations ont été rattachées individuellement à une station fondamentale établie dans l'île des Pétrels, sur le pilier des mesures magnétiques absolues de la base Dumont d'Urville, à l'intérieur d'un abri non chauffé. 14 d'entre elles ont été occupées plusieurs fois.

Les liaisons aller et retour ont rarement excédé une durée de 4 à 6 h, les variations de température restant presque toujours inférieures à 4° C. Toutes les lectures ont été corrigées de l'effet luni-solaire.

Le gravimètre Worden n° 332 a été étalonné sur la base française Paris-Toulouse-Pic du Midi de Bigorre en juillet-août 1957 avant le départ de l'expédition par J. Martin et G. Rouillon, puis après le retour de l'expédition en mai-juin 1959 et en février-mars 1960 par G. Rouillon.

Ces opérations d'étalonnage, répétées à des intervalles de temps variables et à des températures comprises entre — 06 et + 22,5° C ont permis de déterminer l'effet thermique et l'effet du temps, sensiblement linéaires entre les limites considérées, sur le coefficient d'étalonnage du petit

cadran $k(t, T)$ et d'établir la formule suivante qui permet de le calculer :

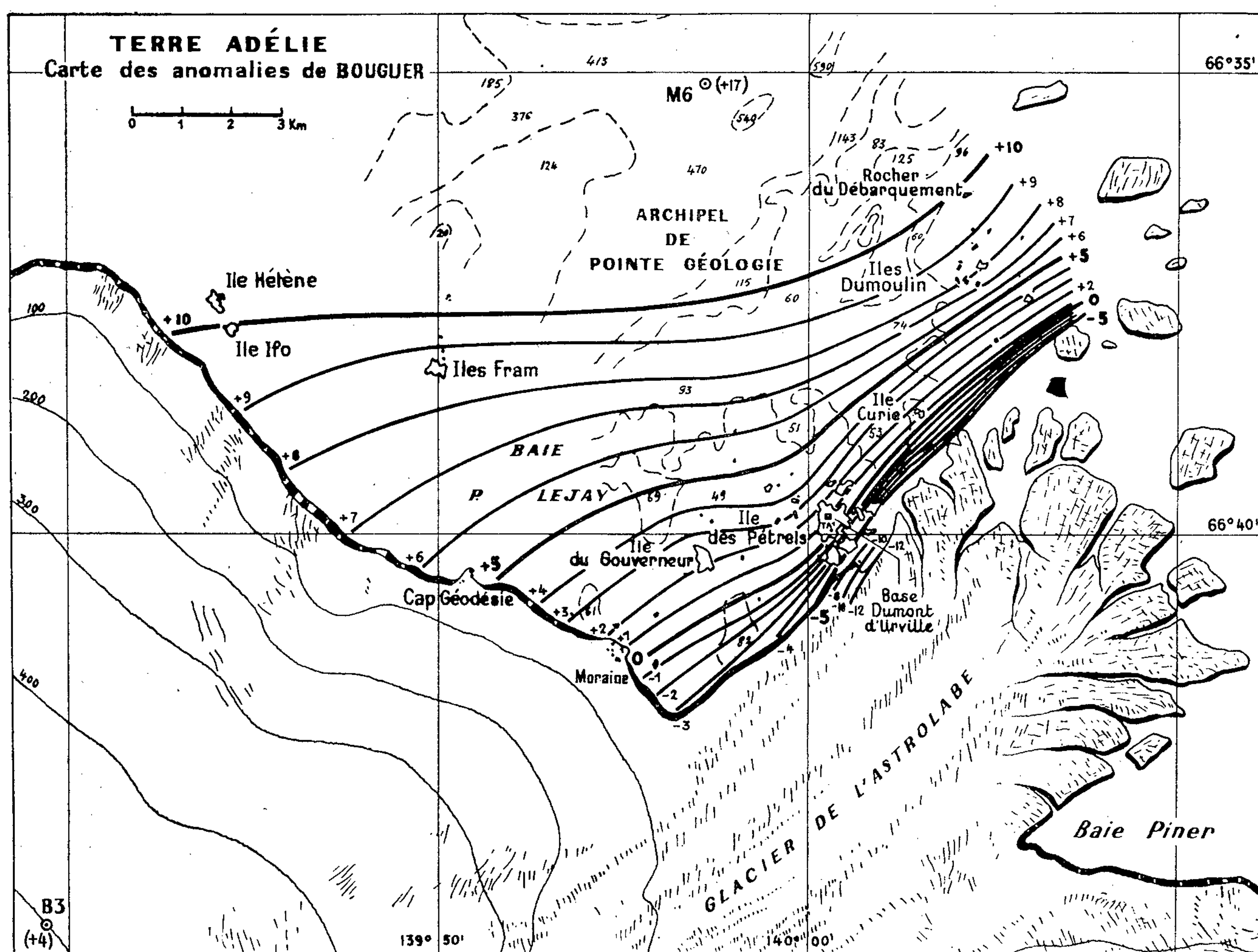
$$k(t, T) = 1,089\,729 - 0,001\,306\,t + 0,000\,172\,T,$$

où

t est le temps compté en années depuis le 1er janvier 1957 (1957,0);
T la température exprimée en degrés centigrades à partir de 0°;
k correspond au centième de milligal par division de lecture.

La précision relative des valeurs de g aux stations sur rocher est de 0,1 mgal.

La valeur de g au point fondamental (pilier des mesures magnétiques absolues) = 982 401,5 a été établie au moyen de six liaisons avec la



station TA 1 (982 404,6) rattachée au réseau mondial par P. Stahl (1953) et J. Martin (1956) avec un gravimètre Western à très faible dérive [1].

Il n'a pas été tenu compte de la liaison effectuée par G. Rouillon avec le Worden n° 332 entre la Terre Adélie et le réseau mondial en raison de la durée des trajets maritimes (6 jours environ) et de l'importance de la dérive instrumentale pendant chaque trajet.

La plupart des stations sur rocher ont été faites en des points géodésiques ou cotés dont la position et l'altitude (maximum 47,6 m) ont été déterminées par P. Perroud en 1951 [2]. Quelques déterminations complémentaires ou de contrôle ont dû être faites. Les stations sur la glace de mer ont donné lieu à levé de position et sondage du fond marin.

L'anomalie à l'air libre a été calculée pour chacune des stations. L'anomalie de Bouguer, assez voisine en général de la précédente en raison de la faible altitude des stations, a été calculée pour une densité de 2,67. Pour les stations sur la glace de mer, l'anomalie a été calculée en remplaçant la couche d'eau de densité 1,027 par une couche de roches de même épaisseur de densité 2,67.

Les courbes d'anomalie de Bouguer à la précision du milligal ont été tracées dans la zone où la densité des stations a été jugée suffisante (*fig.*).

Elles montrent que, dans la région étudiée, l'influence positive exercée par des masses situées au Nord :

Station M 6 :	coordonnées 66° 35′, 1 S — 139° 57′ E,	anomalie	+ 16,9 mgals
» M 9 :	» 66° 32′, 7 S — 139° 55′ E,	»	+ 10,1 »
» M 13 :	» 66° 29′, 3 S — 139° 53′ E,	»	+ 32,3 »

est progressivement remplacée par une très forte influence négative liée à la présence du glacier de l'Astrolabe. Sur le flanc nord-ouest de ce glacier, dont la langue terminale est flottante (oscillations périodiques de g en rapport avec la houle), le gradient des anomalies est extrêmement élevé : 12 mgals sur 1 km au Sud-Est de la base Dumont d'Urville, ce qui conduit à supposer l'existence d'un fjord sous-glaciaire très profond à versant abrupt.

L'extrapolation des anomalies pour quatre stations, choisies sur la bordure de la langue glaciaire, donne en ces points des niveaux du fond rocheux qui, sont en rapport avec les profondeurs de 500 à 1000 m rencontrées par les sondages marins en avant et dans l'axe de la langue glaciaire. La méthode employée pour ce calcul a été exposée par J. Martin ([3]).

Station.	Coordonnées au 1er janv. 1959.	Altitude.	g.	Anomalie de B.	Niveau du fond rocheux
Balise Lachaux....	66° 40′, 9 S-140° 00′, 2 E	32,5	982.381,9	— 8	—117
Bambous croisés...	66° 40′, 4 -140° 01′, 9	32,4	.368,2	—13	—227
Balise Cornet.....	66° 40′, 7 -140° 02′, 3	57,4	.346,8	—16	—385
» Valtat......	66° 40′, 8 -140° 02′, 2	58,4	.343,8	—17	—411

(*) Séance du 11 juillet 1960.

([1]) P. STAHL, *Liaison gravimétrique France-Terre Adélie*, Ex. Pol. Fr., Paris, 1958, p. 209.

([2]) P. PERROUD, *Terre Adélie* 1951-1952, *Astronomie, Géodésie, Cartographie*, Ex. Pol. Fr., Paris, 1955, p. 83.

([3]) J. MARTIN, *Campagne préparatoire au Groenland* 1948, Rapp. prélimin. des Ex. Pol. Fr., n° 5, Paris, 1949-1954, p. 34.

GLACIOLOGIE. — *Sur la teneur en deutérium des précipitations en Terre de Victoria, Antarctique.* Note (*) de MM. **René Botter, Claude Lorius** et **Guy Nief**, transmise par M. Paul Fallot.

La concentration en deutérium des précipitations recueillies au sol croît de façon pratiquement linéaire avec leur température de formation estimée à partir de radiosondages; il semble possible d'utiliser cette relation pour l'étude de questions à caractères météorologiques et glaciologiques.

1. *Description des échantillons.* — Durant quatre mois de l'été antarctique 1959-1960, 21 échantillons de précipitations ont été recueillis en Terre de Victoria, les coordonnées géographiques des points de prélèvement étant comprises entre 139 et 165° de longitude Est pour des latitudes Sud variant entre 78 et 71°.

Nous disposons pour chaque échantillon d'observations météorologiques au sol; à partir de l'altitude estimée des nuages, on utilise les radiosondages disponibles aux cinq stations encadrant la position de prélèvement (Dumont d'Urville, Hallett, Mac Murdo, Amundsen-Scott, Vostok) pour déduire des isothermes et isobares une température et une pression moyenne vers la base des nuages desquels sont issues les précipitations.

2. *Méthode de dosage du deutérium.* — L'analyse isotopique est effectuée par spectrométrie de masse suivant la technique utilisée au Laboratoire du Service des Isotopes stables de Saclay ([1]). La mesure est faite par comparaison avec des eaux de référence, de titre connu en valeur absolue à $\pm$ 0,4 partie par million. La précision de la comparaison est de $\pm$ 0,2 partie par million. Nous avons mesuré dans les mêmes conditions l'échantillon de référence I du National Bureau of Standards ([2]) pour lequel nous avons trouvé la valeur 154,0 parties par million.

3. *Résultats et interprétation.* — Le tableau de résultats de mesures montre une croissance de la teneur isotopique avec la température, dont Dansgaard ([3]) a donné une interprétation; la vapeur d'eau d'une masse d'air saturée, se refroidissant progressivement, se condense sous forme de pluie ou de neige. Dans cette condensation, la tension de vapeur de la molécule HDO étant inférieure à celle de la molécule H_2O, le deutérium se trouve favorisé par rapport à l'hydrogène; il en résulte un appauvrissement progressif en deutérium de la vapeur d'eau restante.

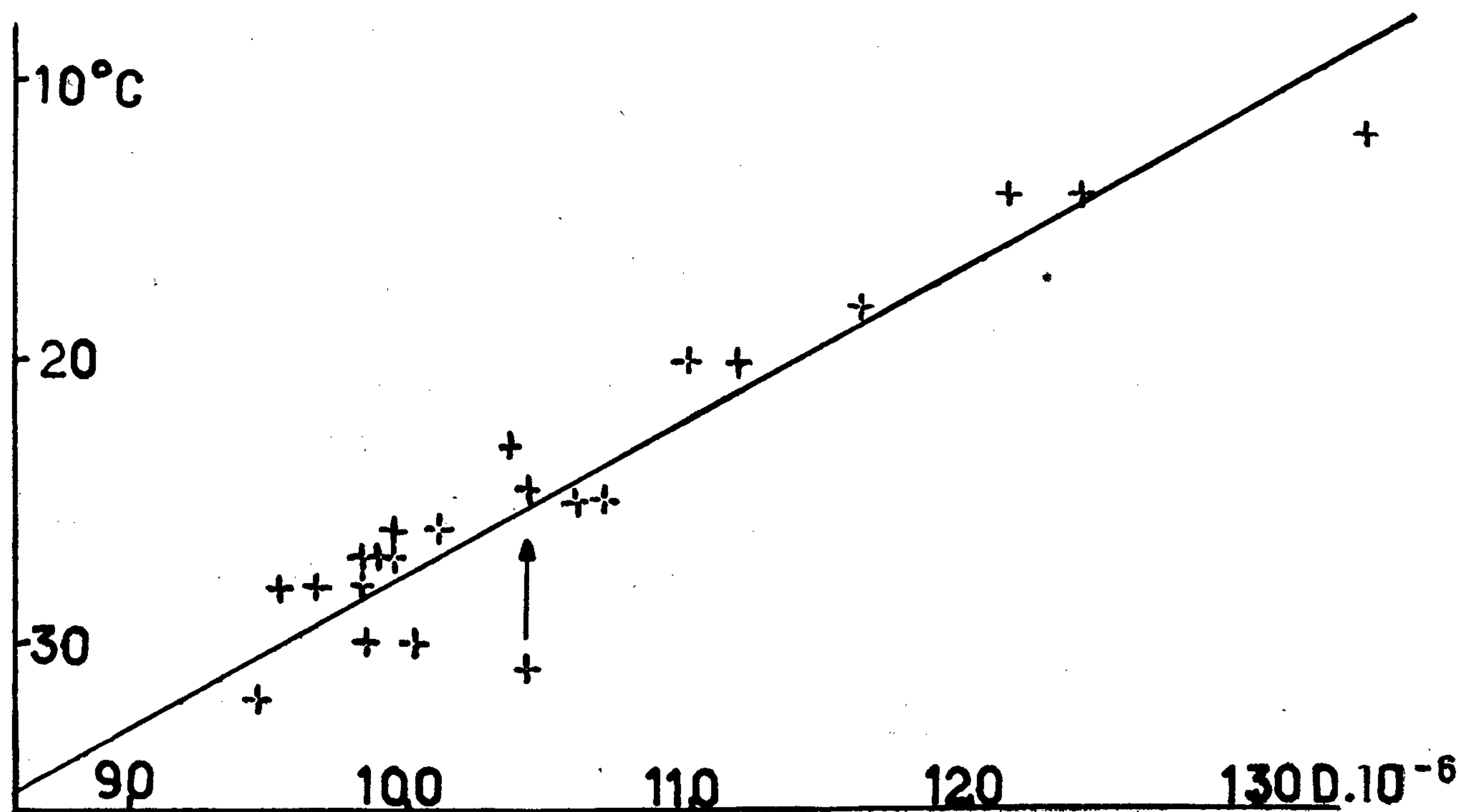
Pour effectuer le calcul nous supposons que le facteur de séparation $\alpha = (D/H)_{glace} : (D/H)_{vapeur}$ est constant dans le domaine de température considéré et que la masse d'air au sein de laquelle se produisent les changements d'état ne subit aucun échange gazeux.

Si n_1 et n_2 sont les nombres d'atomes de deutérium et d'hydrogène existant dans la phase vapeur, dn_1 et dn_2 les nombres d'atomes se condensant à cet instant, on a

$$\frac{dn_1}{n_1} = \alpha \frac{dn_2}{n_2}, \qquad \text{d'où} \qquad n_1 = K n_2^{\alpha}.$$

TABLEAU.

Stations.	Teneur en D.	Température (°C) nuages.	air.	Pression (mb).	$C' = C\left(\frac{p}{1013}\right)^{0,16}$.
502	104,7	−45	−30	700	98,7
504	100,6	−46	−32	700	94,8
512	102,7	−41	−28	700	96,8
515	104,4	−40	−28	700	98,4
520	112,3	−30	−20	500	100,2
521	113,5	−31	−18	600	104,2
524	107,0	−28	−20	500	95,6
527	110,8	−27	−16	500	98,9
529	113,5	−26	−18	500	101,3
531	107,3	−26	−19	640	99,7
532	109,2	−27	−19	560	99,2
533	108,3	−27	−23	560	98,4
534	123,2	−20	−16	560	111,9
536	121,1	−20	−16	560	110,0
548	119,3	−25	−20	520	107,1
550	116,4	−23	−18	500	103,9
554	115,5	−25	−16	600	106,1
556	130,9	−14	−11	640	121,6
557	133,5	−14	−12	640	124,0
558	125,7	−18	−12	620	116,1
d'Urville	139,6	−12	− 3	790	134,0



Désignant par C la concentration en deutérium dans la vapeur saturante, $f(t)$ la tension de vapeur d'eau à la température t et p la pression dans le nuage au moment de la précipitation, on en déduit

$$C = k\left[\frac{f(t)}{p}\right]^{(\alpha-1)},$$

la même relation, avec une autre valeur de k, étant valable pour la neige précipitée.

La constante α est assez mal connue par suite de la difficulté à réaliser un équilibre isotopique solide-vapeur. En extrapolant des valeurs obtenues au laboratoire entre l'eau et la vapeur, tenant compte des chaleurs de fusion de la glace légère et de la glace lourde, on trouve une valeur moyenne pour l'intervalle (0-40° C) de $\alpha = 1,16$. Le graphique représente les points expérimentaux $C' = C\ (p/1\,013)^{0,16}$ en fonction de la température de la base des nuages donnée à $\pm$ 2° C, sauf pour les échantillons 502, 504, 512, 515 qui sont constitués par de fines aiguilles de glace. Par ciel très faiblement couvert de nuages hauts (cirrus) elles sont probablement formées dans l'atmosphère au voisinage du sol et nous avons choisi de prendre la température en surface relevée dans la matinée pour éviter l'effet de pellicule froide se développant durant la nuit.

L'échantillon 521, aberrant, est constitué d'un mélange de cristaux habituels et d'aiguilles de glace. En fait, la température équivalente à sa composition isotopique est intermédiaire entre la température au sol et celle du nuage.

4. *Conclusion.* — On a tracé sur un graphique la courbe $C' = 150\ [f(t)/f(0)]^{0,16}$ qui peut être considérée comme courbe moyenne des points expérimentaux.

Cette équation est obtenue à partir de la formule du paragraphe 3 en prenant pour 0° C et 1 013 mb une concentration de 150 parties par million qui est la valeur moyenne pour les précipitations de neige fondante de la région parisienne.

Ce « thermomètre isotopique » (croissance d'environ 1,7 parties par million/°C ne semble pas affecté d'effet géographique; une de ses utilisations possibles est le datage des couches de névé dans l'Antarctique.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-avant et la courbe (*figure*).

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) G. Nief et R. Botter, *Mass spectrometry analysis of simple hydrogen compound*, Joint Conference on Mass spectrometry, London, septembre 1958.

(2) Bureau of Standard Technical note 51, May 1960 (Isotopic abundance ratios reparted for reference samples stocked by the Nat. Bur. of St.).

(3) Dansgaard, *Nature*, Grande-Bretagne, 174, 1954 (O^{18} abundance in fresh water).

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Détermination des profils de densité électronique dans l'ionosphère.* (*Cas où l'influence du champ magnétique est négligée.*) Note (*) de MM. **Karl Rawer** et **Charley Taïeb**, présentée par M. Louis de Broglie.

De nombreuses méthodes ont été élaborées à ce jour pour la détermination des profils de densité électronique [1]. Ces méthodes permettent de faire les calculs avec une bonne précision, qui est souvent réduite par la qualité plus ou moins bonne de l'ionogramme. De plus, les calculs sont laborieux.

Le but de la présente méthode est de déterminer les profils plus rapidement, quoique avec une précision moindre, et d'utiliser un certain nombre de paramètres accumulés dans les bulletins ionosphériques.

On suppose que la répartition de la densité électronique en fonction de l'altitude a une forme parabolique pour chaque couche de l'ionosphère. Cette forme est d'autant plus près de la réalité qu'on se trouve au voisinage de la fréquence critique de la couche.

On suppose, en outre, dans ce premier travail, qu'il ne figure qu'une seule couche F dans l'ionogramme (donc de nuit).

Données : On n'utilisera pas les ionogrammes mais les paramètres suivants qui sont prélevés au cours du dépouillement :

h' F, hauteur de la base de la région F;

f_0 F_2, la fréquence critique de la couche qu'on désignera par f_c dans les calculs;

M (3 000) F_2, le rapport de la fréquence maximale utilisable pour une propagation de 3 000 km par l'intermédiaire de la couche F_2, à la fréquence critique de cette couche. On le désignera par $M = (\mathrm{MUF}/f_c)$.

Exposé de la méthode. — On peut négliger l'influence du champ magnétique terrestre pour l'ionogramme d'une station située près de l'équateur magnétique terrestre. Le profil virtuel est alors donné par

$$h'(f) = \frac{Z_0}{2}\frac{f}{f_c}\operatorname{Log}\left(\frac{f_c+f}{f_c-f}\right) + h_0, \tag{1}$$

où Z_0 est l'épaisseur de la couche, h_0 la hauteur de la base déduite de h' F après correction.

Le profil réel est donné par

$$Z = Z_0\left[1 - \sqrt{1 - \frac{f_2}{f_c^2}}\right] + h_0 \tag{2}$$

et la condition de réflexion $f_0 = f$; f_0 est la fréquence de plasma; la densité électronique N fonction de Z est proportionnelle à f_0^2.

Dans cette équation on connaît f_c et h_0 ; Z_0 est inconnue. Nous utilisons la troisième donnée M pour déterminer Z_0.

M est déterminé au cours du dépouillement à l'aide de la courbe de transmission ([2]) tracée sur un calque qu'on fait glisser sur l'ionogramme jusqu'à ce qu'elle soit tangente au profil virtuel.

La méthode que nous allons appliquer est indépendante de l'interprétation physique de cette courbe parce que nous reconstruisons le procédé d'application de cette courbe à l'ionogramme comme il est utilisé par les observateurs des stations ionosphériques.

En n'utilisant que deux constantes nous avons trouvé la forme suivante qui se rapproche très bien de la courbe de transmission standard

$$h' = -b_1 \sec^2 \Phi + \frac{b_2}{\sec \Phi - 1}, \tag{3}$$

avec

$$b_1 = 2{,}05 \text{ km}, \qquad b_2 = 865 \text{ km},$$

Φ est l'angle d'attaque de l'ionosphère d'une onde f' qui se réfléchit à la même hauteur virtuelle qu'une onde f se propageant à la verticale. Ces trois grandeurs sont reliées par la loi de la sécante

$$\frac{f'}{f} = \sec \Phi.$$

L'expression (3) s'écrit donc

$$h'_1(f) = -b_1 \frac{f'^2}{f^2} + b_2 \frac{f}{f'-f}. \tag{4}$$

Désignons l'équation (1) par $h'_2(f)$. Pour exprimer que ces deux courbes sont tangentes on écrit qu'elles ont des dérivées égales

$$\frac{dh'_1}{df} = \frac{dh'_2}{df},$$

$$2 b_1 \frac{f'^2}{f^3} + b_2 \frac{f'}{(f'-f)^2} = \frac{Z_0}{2 f_c}\left[\frac{2 f_c f}{f_c^2 - f^2} + \operatorname{Log}\left(\frac{f_c + f}{f_c - f}\right)\right]. \tag{5}$$

On peut aussi écrire que ces deux courbes se rencontrent en un point $h'_1(f) = h'_2(f)$, soit

$$-b_1 \frac{f'^2}{f^2} + b_2 \frac{f}{f'-f} = \frac{Z_0}{2} \frac{f}{f_c} \operatorname{Log}\left(\frac{f_c + f}{f_c - f}\right) + h_0. \tag{6}$$

Si nous remplaçons dans (5) et (6) f' par Mf_c et (f/f_c) par u, nous avons

$$-2 b_1 \frac{M^2}{u^2} + 2 b_2 \frac{u}{M-u} - 2 h_0 = Z_0 u \operatorname{Log}\left(\frac{1+u}{1-u}\right), \tag{7}$$

$$4 b_1 \frac{M^2}{u^3} + 2 b_2 \frac{M}{(M-u)^2} = Z_0 \left[\frac{2u}{1-u^2} + \operatorname{Log}\left(\frac{1+u}{1-u}\right)\right]. \tag{8}$$

Éliminons Z_0 entre ces deux équations

$$(9)\qquad \frac{(M-u)\left[b_2u^3-h_0(M-u)u^2-b_1M^2(M-u)\right]}{b_2Mu^3+2b_1M^2(M-u)^2}=\frac{\mathrm{Log}\left(\frac{1+u}{1-u}\right)}{\frac{2u}{1-u^2}+\mathrm{Log}\left(\frac{1+u}{1-u}\right)}.$$

Désignons le premier membre par K (u), le deuxième par L (u). Fixons à h_0 et à M une valeur, nous pourrons tracer sur un graphique la courbe K (u). Sur ce graphique traçons L (u). L'intersection des deux courbes nous donnera une valeur de u qui satisfait à l'équation (9). Par ailleurs l'équation (8) s'écrit

$$(10)\qquad Z_0=\frac{4b_1\frac{M^2}{u^3}+2b_2\frac{M}{(M-u)^2}}{\frac{2u}{1-u^2}+\mathrm{Log}\left(\frac{1+u}{1-u}\right)}.$$

Ayant donné à M la même valeur que précédemment on peut tracer sur un graphique Z_0 en fonction de u. La valeur de u, lue par l'intersection de K (u) et L (u) est lue sur la courbe (10) dont l'ordonnée donne la valeur cherchée Z_0.

On tracera un réseau de courbes K (u) pour différentes valeurs de h_0 et M et une courbe L (u) ainsi qu'un réseau de courbes Z_0 (u) pour différentes valeurs de M.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) J. O. THOMAS, *Proc. I. R. E.*, février 1959, p. 162.

(2) NEWBERN SMITH, *Proc. I. R. E.*, 27, 1939, p. 332.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence, chez les arbres, de l'âge des blessures sur leur cicatrisation.* Note (*) de M. **Roger Buis**, présentée par M. Raoul Combes.

Chez certaines espèces ligneuses, un ralentissement de l'activité cicatricielle se manifeste à partir de la deuxième année. En outre, la cicatrisation est plus faible si les mesures sont faites au niveau d'anciennes cicatrices.

Chez les animaux, il est relativement aisé d'étudier la vitesse de cicatrisation, c'est-à-dire de connaître la quantité de tissus cicatriciels formés en fonction du temps. Des équations de cicatrisation ont été ainsi proposées, faisant intervenir divers paramètres, tels que l'âge de l'individu et la surface de la plaie ([1]).

Chez les végétaux, le problème ne saurait être traité de la même manière, car l'activité physiologique dépend beaucoup des conditions climatiques, en particulier lorsqu'il s'agit d'arbres soumis aux rythmes saisonniers, comme ce fut le cas dans nos expériences. Il est alors difficile d'utiliser la variable « temps ».

Le problème que nous exposons est de savoir si l'activité cicatricielle varie en intensité selon l'âge des blessures. Considérant des plaies dont la cicatrisation complète demande deux ou trois années par exemple, la croissance relative des tissus cicatriciels est-elle identique durant ces différentes années ?

Pour cela, nous ne pouvons pas utiliser les valeurs brutes données par les mesures de surfaces de tissus cicatriciels, car il est connu que les plaies de petite taille cicatrisent *relativement* plus que celles de taille supérieure. Ainsi, chez le Platane (*Platanus acerifolia* Willd.), durant les 50 premiers jours, une plaie de 100 mm² présente une surface cicatrisée moyenne de 91,66 %; pour une blessure de 2 000 mm², le pourcentage de cicatrisation n'est que de 32,98.

Les méthodes statistiques ([2]) permettent de résoudre ce problème par le calcul des *régressions* entre x = surface des plaies au temps T_k, et y = surface des tissus cicatriciels formés entre les temps T_k et T_{k+1} (c'est-à-dire l'accroissement de cicatrisation durant cette période). Nous avons toujours eu des régressions significatives et, par ailleurs, les variances résiduelles (erreur) des régressions prises deux à deux ne sont pas différentes. Ceci permet donc d'adopter comme critères de l'activité cicatricielle les coefficients de régression b_y/x, qu'il suffit alors de comparer entre eux, aux différents temps, en utilisant le test classique t.

Dans nos expériences, il s'agit de blessures de forme rectangulaire ou carrée, effectuées au printemps sur le tronc de divers arbres, par enlèvement d'un fragment d'écorce, puis grattage du bois mis à nu afin de détruire

toute trace de cambium au centre des plaies. Les mesures se font par planimétrie de relevés photographiques. Lorsque le diamètre du tronc l'exige, des corrections sont apportées pour tenir compte des déformations de surface dues à la courbure.

Ayant pratiqué des blessures de différentes tailles (100, 255, 600, 1 200 et 2 000 mm^2), il est possible de comparer les régressions aux divers temps en faisant porter les calculs sur des plaies de taille analogue. Ainsi, chez l'Érable plane (*Acer platanoïdes* L.), au début du printemps de la deuxième année, les plaies ne mesurent plus que de 240 à 1 207 mm^2. La comparaison de la cicatrisation à cette époque avec celle observée au printemps de la première année, se fera donc en utilisant seulement au temps initial les plaies de 255 à 1 200 mm^2. Cette manière d'opérer permet d'éviter les erreurs dues à l'influence de la surface de la plaie sur la quantité de cicatrisation.

Chez le Platane, aucune différence n'apparaît entre les deux premières années. Par contre, l'Érable plane nous a donné les résultats suivants, pour des périodes de 50 jours (fin mai à mi-juillet) :

1re année :	$b = 0,38$	différence significative :
2e » :	$b = 0,23$	$t = 2,51$ (seuil de 5 % = 2,16).

Chez cette espèce, nous pouvons donc conclure à un léger mais significatif ralentissement de l'activité cicatricielle la deuxième année.

Ce phénomène est encore plus net chez le Tilleul (*Tilia platyphyllos* Scop.). Des plaies de 1 200 mm^2 cicatrisent, durant l'ensemble de la première année, à un taux moyen de 38,63 %. En raison de l'augmentation du pourcentage de cicatrisation lorsque les blessures ont une surface plus réduite, on pourrait s'attendre à la fermeture complète des plaies en deux ans. Or, elles n'ont achevé leur cicatrisation que durant la sixième année.

Il faut noter que ce ralentissement de la cicatrisation se serait peut-être manifesté également chez le Platane si nous avions opéré sur des plaies plus grandes, c'est-à-dire dont la cicatrisation aurait nécessité trois ou quatre années, au lieu de deux.

Dans une autre expérience, nous avons comparé les cicatrisations de blessures faites sur une écorce normale et sur d'anciennes plaies fermées depuis deux à trois ans. Chez ces dernières, la nouvelle cicatrisation a donc lieu au niveau des anciens tissus cicatriciels. Les pourcentages de cicatrisation obtenus chez le Sycomore (*Acer pseudo-platanus* L.), pour une période de 70 jours, sont les suivants :

Blessures sur écorces normales.....	35,52 %	différence significative :
» anciennes cicatrices...	22,17 %	$t = 3,96$ (seuil de 5 % = 2,57).

Avec l'Érable plane, nous avons des valeurs analogues, respectivement 20,38 et 14,66 %.

Conclusions. — Nous avons pu mettre en évidence les deux faits essentiels suivants :

1° ralentissement de l'activité cicatricielle à partir de la deuxième année, au moins chez certaines espèces;

2° cicatrisation plus faible si les plaies sont faites au niveau d'anciennes cicatrices.

Cette dernière observation, tout particulièrement, permet d'écarter les explications basées sur des différences de climat d'une année à l'autre, car elle fut notée dès la première saison. D'ailleurs, tous nos arbres étaient irrigués d'une manière régulière durant les différentes années.

Plusieurs hypothèses peuvent être proposées, soit d'ordre histologique (conduction de la sève au sein des tissus cicatriciels), soit d'ordre biochimique (accumulation d'inhibiteurs dans les tissus au fur et à mesure que se déroule le processus de cicatrisation). Quant à l'existence de « substances de plaies » ou de tout autre « stimulus traumatique », surtout actifs, évidemment, au début du phénomène, elle ne saurait rendre compte du deuxième fait rappelé ci-dessus.

Quoi qu'il en soit, il semble bien que la relation existant entre l'intensité de la cicatrisation et l'âge des tissus cicatriciels, dépende, entre autres facteurs :

— de la taille initiale des blessures, c'est-à-dire de la durée nécessaire à la cicatrisation complète;

— de l'espèce botanique.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) LECOMTE DU NOUY, *Le Temps et la Vie*, Paris, Gallimard, 1936, p. 105-153.

(2) M. le Professeur R. Huron, Directeur du Laboratoire de Statistique de la Faculté des Sciences de Toulouse, nous a aidé de ses conseils.

(*École Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse,*
145, avenue de Muret.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution de la teneur en acides gras et résiniques dans le bois de la tige principale du Pin maritime.* Note (*) de Mme **Colette Bernard-Dagan**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les acides gras et résiniques varient dans le bois de la tige principale du Pin maritime en fonction du niveau et selon l'époque de l'année. Dans le bois du tronc, à la mi-hauteur et à la base, il existe un balancement saisonnier remarquable entre les acides résiniques libres et les acides gras combinés. Les résines, présentes dans le bois en quantité très faible à la fin de l'hiver, s'accumulent au printemps, atteignent leur taux maximal en été et diminuent de nouveau dès l'automne. Le taux maximal d'été est plus important et plus précoce, à la partie intermédiaire de la tige (juillet) qu'à la base (septembre). Les lipides obéissent à un rythme saisonnier inverse, avec maximum d'hiver et minimum d'été. Les acides gras libres et les acides résiniques combinés sont présents dans le bois en faibles quantités. Les substances insaponifiables demeurent à un taux pratiquement constant quels que soient les niveaux et l'époque de l'année.

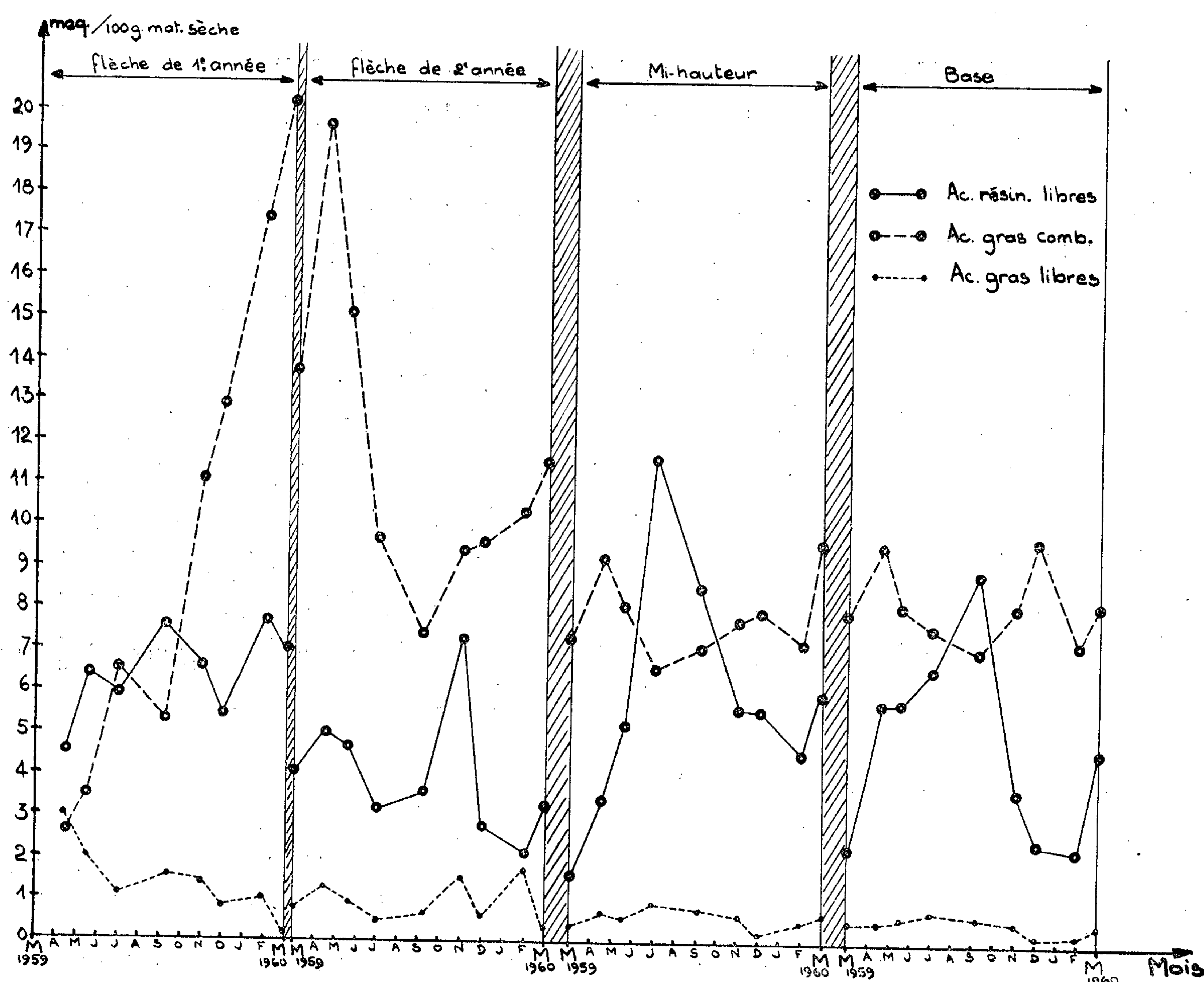
Après une étude sur l'évolution des substances glucidiques, lipidiques et résiniques dans les pseudophylles du Pin maritime ([1]), nous avions observé que les résines n'apparaissaient pas comme des substances de déchet et émis l'hypothèse qu'elles pouvaient jouer un rôle dans l'équilibre lipido-glucidique de ces organes. Il importait donc de poursuivre l'étude du métabolisme de ces arbres en suivant l'évolution de ces composés dans la tige principale de l'arbre. Dans ce but, cinq jeunes pins d'une dizaine d'années ([2]) ont été régulièrement abattus entre le 3 mars 1959 et le 14 mars 1960. La tige principale des arbres était débitée en quatre tronçons : la flèche de 1re année ([3]), la flèche de 2e année ([4]), un rondin prélevé à la mi-hauteur ([5]), un autre à la base ([6]). Au laboratoire, des échantillons homogènes de ce bois étaient constitués, immédiatement fixés, puis analysés d'après la méthode mise au point pour les pseudophylles ([1]). La figure 1 représente les résultats les plus significatifs de ces analyses.

1. *Acides résiniques libres.* — Dès sa formation, le bois contient une très grande quantité d'acides résiniques, mais leurs variations annuelles sont peu importantes dans ce bois de flèche de 1re année et ne semblent pas obéir à des facteurs saisonniers. Leur taux s'abaisse ensuite de façon très sensible pendant le printemps et l'été de la seconde année, s'accroît passagèrement en novembre et atteint sa valeur minimale en hiver.

Dans le bois du tronc, à la mi-hauteur et à la base, les acides résiniques se trouvent en quantité très faible à la fin de l'hiver. Ils s'accumulent d'une manière très intense pendant tout le printemps et l'été. Ce maximum est atteint dès le mois de juillet à la mi-hauteur, mais il ne parvient que plus tardivement à la base, en septembre. De plus, cet enrichissement du bois en résines est beaucoup plus intense à la mi-hauteur (11,58 méquiv) qu'à la base (8,89 méquiv). A l'automne, les résines diminuent fortement dans le bois.

2. *Acides gras libres.* — Ces substances se trouvent en faible quantité dans le bois et y subissent des variations peu sensibles. Cependant, elles sont présentes à un taux plus élevé dans le bois très jeune de la flèche au cours du printemps de la 1[re] année.

3. *Acides résiniques combinés.* — Le taux des acides résiniques présents à l'état combiné est toujours très faible et sensiblement constant.



Variations des acides résiniques libres, des acides gras combinés et des acides gras libres (exprimés en milliéquivalents d'acide pour 100 g de matière sèche) du 3 mars 1959 au 14 mars 1960 dans les flèches de 1[re] et de 2[e] années, à la mi-hauteur et à la base de la tige principale du Pin maritime.

4. *Acides gras combinés.* — A la mi-hauteur et à la base, les variations annuelles (*fig.* 1) de la teneur du bois en acides gras combinés sont inverses de celles relatives aux acides résiniques.

Le taux minimum de l'année s'observe en juillet à la mi-hauteur, en septembre à la base, lorsqu'est atteinte la plus grande richesse en résines. A cette régression estivale des réserves lipidiques succède une accumulation d'hiver et c'est au moment où les résines sont à leur taux le plus bas, que l'accumulation des acides gras combinés est la plus importante.

Dans le bois plus jeune de la flèche de 2[e] année, les acides gras combinés obéissent au même rythme saisonnier : à une énorme accumulation

hivernale, succède une régression de printemps qui se poursuit pendant tout l'été. En septembre, la synthèse des lipides reprend, très intense. Mais si les variations obéissent au même rythme saisonnier, elles se font sentir dans le bois de la flèche de 2e année avec une amplitude beaucoup plus grande que dans le bois plus âgé.

Dans la flèche de 1re année, on observe une accumulation continue des acides combinés depuis sa formation (fin avril 1959) jusqu'à l'année suivante (mars 1960) (7).

5. *Insaponifiables.* — Leurs variations sont très faibles et l'on peut considérer le taux en substances insaponifiables comme constant à un niveau donné.

En conclusion, le bois jeune (flèches de 1re et de 2e années) présente une composition chimique légèrement différente de celle du bois plus âgé et son comportement au cours des saisons rappelle les phénomènes que nous avons observés chez les pseudophylles.

Par contre, le métabolisme du bois de la mi-hauteur et de la base de l'arbre est caractérisé par un balancement saisonnier remarquable entre les acides résiniques libres et les acides gras combinés. Ces fluctuations saisonnières inverses des résines et des lipides observées dans le bois de la tige principale du Pin maritime viennent confirmer l'hypothèse émise d'après des résultats antérieurs (1) selon laquelle les acides résiniques semblent pouvoir être réversiblement transformés en acides gras et jouer un rôle dans le métabolisme du Pin maritime.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) C. Bernard-Dagan, *Thèse*, Bordeaux, 1958.

(2) On sait que le bois de cœur et le bois d'aubier ont une constitution différente. Par ce choix d'arbres jeunes, dépourvus de bois mort, on évite une telle distinction entre les deux zones.

(3) Partie terminale de la tige principale qui, encore à l'état de bourgeon écailleux en mars 1959, s'accroît au cours du printemps et atteint sa taille définitive en juillet 1959.

(4) Partie de la tige principale s'étant développée au cours de l'année précédente.

(5) Rondelle prélevée exactement à mi-distance entre le niveau du sol et l'extrémité supérieure de la « flèche de 2e année ».

(6) Au ras du sol.

(7) Par ces divers caractères (taux élevé des acides résiniques et des acides gras libres, comportement des acides gras combinés) le métabolisme des substances grasses et résineuses dans le bois jeune de la flèche de 1re, puis de 2e année, est en tous points semblable à celui des pseudophylles de 1re et de 2e années.

(*Laboratoire de biologie végétale de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Phénomènes d'induction histogénétique provoqués par des tissus normaux et tumoraux.* Note (*) de Mlle **Kiyoko Kuroda**, transmise par M. Roger Gautheret.

Si l'on greffe des fragments de tissus normaux de Scorsonère sur des tronçons de xylème de racine de cette espèce, on observe une jonction des zones génératrices néoformées du greffon et du sujet. Des tissus de crown-gall greffés sur du xylème provoquent des processus de néoformation plus intenses, caractérisés par la production de faisceaux cribro-vasculaires.

Camus et Gautheret ([1]), ([2]), ([3]) ont établi que des tissus tumoraux greffés sur des tissus normaux exercent sur ceux-ci des phénomènes d'induction histogénétique et, qu'en outre, les propriétés tumorales du greffon sont transmises au sujet. D'autre part, des fragments de tissus de crown-gall greffés sur des segments de tiges peuvent provoquer la néoformation de volumineuses protubérances ([4]).

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de reprendre cette étude au point de vue histologique. Nous avons greffé, sur des tranches de xylème de racines de Scorsonère, des fragments de xylème de racines, des fragments de tissus normaux ayant subi de nombreux repiquages, et des tissus de crown-gall. Des témoins furent constitués par des tranches de xylème non greffées.

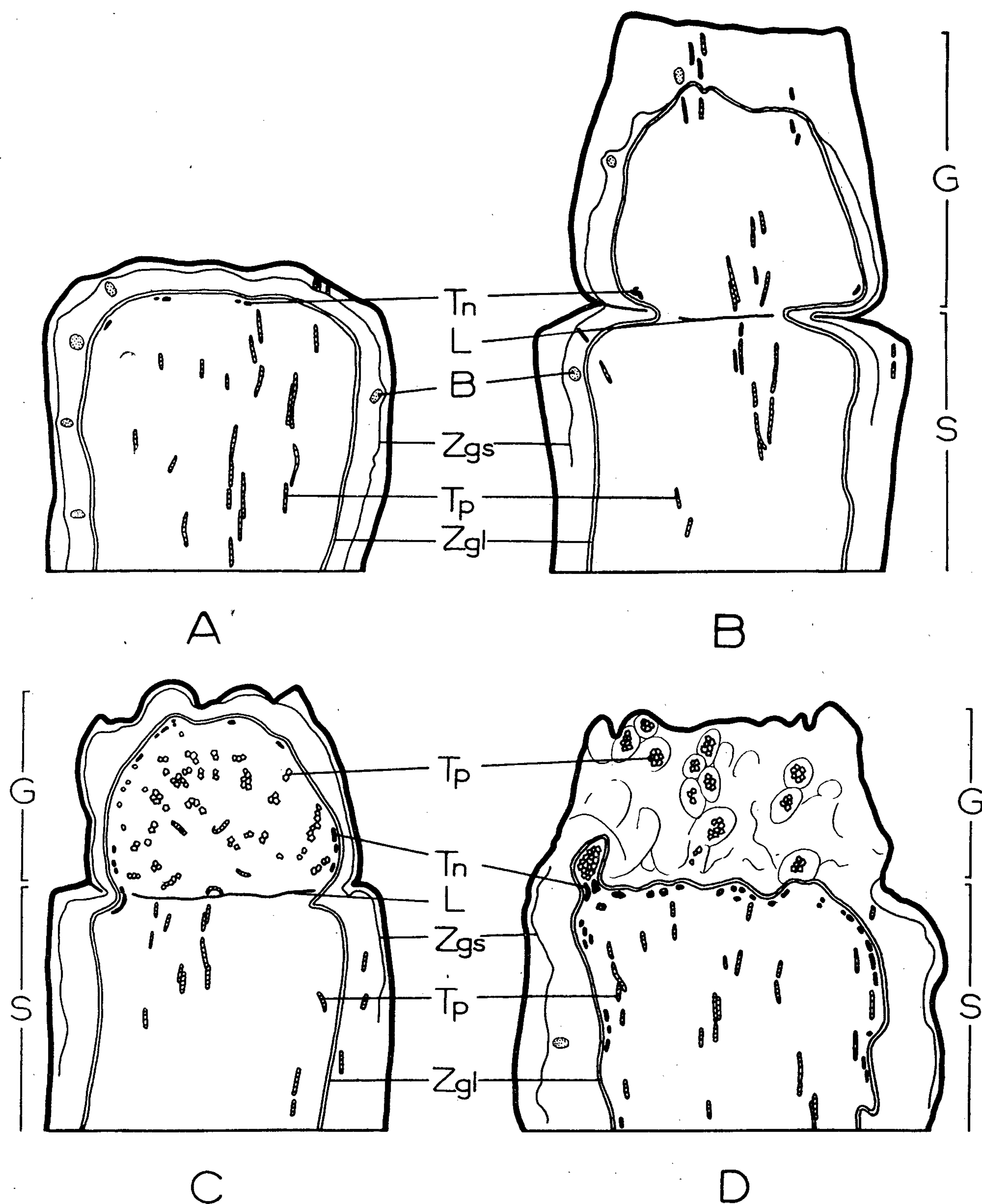
Les greffages ont été réalisés d'une manière telle que la face radiculaire du greffon soit appliquée contre la face foliaire du sujet. Les fragments ainsi greffés furent cultivés pendant 26 jours dans un milieu minéral glucosé (5 %), gélosé, dépourvu de substances stimulantes.

Des observations histologiques ont montré que le témoin qui était formé par un fragment de xylème s'entourait d'un cal assez mince au sein duquel s'organisait une zone génératrice continue produisant, vers l'extérieur, une couche uniforme de phloème et, vers l'intérieur, des trachéides (*fig.* 1 A). Fréquemment un second cambium de type subérophellodermique s'établissait à l'extérieur de cette zone génératrice libéro-ligneuse.

Si l'on greffait des fragments de xylème sur d'autres fragments de xylème on observait une continuité nette des zones génératrices néoformées, aussi bien de la zone génératrice libéro-ligneuse que de celle de type subérophellodermique (*fig.* 1 B).

Lorsque le greffon provenait d'une souche normale, les zones génératrices néoformées du greffon et du sujet se rejoignaient de la même manière que précédemment et quelques trachéides se différenciaient au niveau de la soudure (*fig.* 1 C).

Enfin, des tissus de crown-gall greffés provoquaient, en face du greffon, dans la partie foliaire du sujet, la néoformation d'un cal volumineux



Coupes pratiquées dans divers tissus greffés sur des tronçons de xylème de Scorsonère.

A. Témoin constitué par une tranche de xylème non greffée : l'explantat s'est entouré. d'un cal dans lequel se sont développées deux zones génératrices dont l'une (la plus interne) a produit vers l'extérieur une couche de phloème et vers l'intérieur quelques trachéides.

B. Greffe de deux fragments de tissus normaux : les zones génératrices néoformées du greffon qui est constitué par un fragment de xylème sont en continuité avec celles du sujet

C. Greffe d'un fragment de souche normale sur une tranche de xylème : les zones génératrices du greffon se joignent aux zones génératrices correspondantes du sujet.

D. Greffe d'un fragment de tissus de Grown-gall sur du xylème. Le greffon a provoqué la formation, par le sujet, d'un cal volumineux au sein duquel se sont développées des formations cribrovasculaires. On ne peut distinguer la ligne de soudure. Remarquer que le tissu de Crown-gall n'a pas produit de zones génératrices.

G, greffon; S, sujet; Tn, trachéides néoformées; Tp, trachéides préexistantes; Zgl, zone génératrice libéro-ligneuse néoformée; Zgs, zone génératrice subérophellodermique néoformée; B, ébauches de bourgeons; L, ligne de soudure de la greffe.

au sein duquel s'organisaient des faisceaux cribro-vasculaires disposés de telle sorte que la partie vasculaire soit tournée vers l'intérieur et la partie libérienne vers l'extérieur. De plus, on observait souvent des formations cribro-vasculaires présentant l'aspect de nodules. Ce type de greffe réalisé avec des tissus de crown-gall était très intime car la soudure cessait d'être visible au bout de quelques semaines (*fig.* 1 D).

Nous pouvons donc conclure que, dans le cas des tissus normaux greffés, la jonction entre les zones génératrices du greffon et celles du sujet résulte d'un phénomène d'induction provoqué par la zone génératrice néoformée dans le greffon. Dans le cas des tissus de crown-gall greffés sur des tissus normaux les phénomènes d'induction aboutissent à des structures bien différentes de celles obtenues sous l'influence de tissus normaux. Les tissus de crown-gall ont donc des propriétés histogénétiques très particulières.

Il nous a paru intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus sur des tissus de Topinambour qui, comme l'a montré Gautheret ([5]), sont incapables de se développer en l'absence de substances stimulantes. Lorsque le greffon est constitué par un fragment de xylème ou par des tissus d'une souche normale de Topinambour, il ne provoque pas de phénomènes d'induction dans le sujet. Au contraire, quand on greffe un fragment de tissus de crown-gall de Topinambour sur un tissu normal, il provoque la néorformation par celui-ci de volumineux cals qui renferment des faisceaux et des nodules cribro-vasculaires. Ces résultats confirment les observations faites sur Scorsonère à savoir que les tissus de crown-gall manifestent des propriétés excito-formatrices très intenses.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) G. Camus et R. J. Gautheret, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 15-16.

(2) G. Camus et R. J. Gautheret, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 744.

(3) G. Camus et R. J. Gautheret, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 769-771 et 771-773.

(4) R. S. de Ropp, *Amer. J. Bot.*, 34, 1947, p. 248-261.

(5) R. J. Gautheret, *Rev. Gén. Bot.*, 60, 1953, p. 129-173 et 193-238.

RADIOBIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide indol-acétique et de l'extrait de levures sur la restauration du pouvoir de prolifération de cultures de tissus de crown-gall de Scorsonère ayant été irradiées par les rayons X.* Note (*) de M. **Robert Jonard**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'acide indol-acétique, même à forte concentration, ne restaure pas le pouvoir de prolifération de cultures de tissus de crown-gall de Scorsonère ayant été irradiées par une dose de 1000 r de rayons X (débit de 100 r/mn). Par contre, une restauration appréciable est notée avec un extrait de levures à 1/1000e.

Les recherches de Waggoner et Dimond ([1]) ont indiqué que la substance de croissance élaborée par les tissus de crown-gall serait altérée par le rayonnement du cobalt 60. Cette affirmation a été confirmée par les travaux de Klein et Vogel ([2]) : ces auteurs ont en effet constaté qu'un apport exogène de 5 mg par litre d'acide indol-acétique pouvait lever l'inhibition de croissance provoquée par une dose de 1000 r de rayons X (250 kV, 15 mA, débit de 10 r/mn). Nous avons repris ce travail en utilisant des tissus de crown-gall de Scorsonère qui sont aussi sensibles que ceux de Soleil au rayonnement d'un tube à rayons X (250 kV, 12 mA, muni d'un filtre en aluminium de 2 mm d'épaisseur) ([3]). La dose totale fut de 1000 r et le débit, à la distance de 45 cm, de 100 r/mn (dose mesurée exactement par un dosimètre Dosix CGR).

Les tissus provenaient d'une souche entretenue depuis de nombreuses années sur un milieu dépourvu d'auxine. Après trois passages sur divers milieux, des colonies ayant subi le 4e repiquage depuis 20 jours furent pesées, irradiées puis transférées, soit sur un milieu minéral glucosé (5 %) et gélosé, soit sur le même milieu additionné de 5 mg par litre d'acide indol-acétique (AIA, 5.10^{-6}); d'autres colonies entretenues sur un milieu contenant 5 mg d'acide indolacétique par litre furent soumises à l'irradiation, puis maintenues sur le même milieu et une troisième série de colonies furent également cultivées sur auxine mais ne subirent pas d'irradiation. Les mêmes essais furent réalisés en utilisant un milieu additionné d'extrait de levures « DIFCO » à 1/1000e. L'accroissement de poids frais a été évalué 40 jours après l'irradiation; les résultats sont consignés dans le tableau I.

L'examen de ce tableau montre qu'un apport exogène d'acide indol-acétique (5 h après irradiation) ne lève pas l'inhibition provoquée par les rayons X, tandis que l'extrait de levures à la concentration de 1/1000e la lève partiellement. On peut voir d'autre part, que les cultures entretenues sur un milieu contenant 5.10^{-6} d'acide indol-acétique durant les trois passages précédant l'irradiation ne manifestent pas une radiorésistance plus forte que ceux entretenus sur un milieu dépourvu de cette substance. Dans les conditions de notre expérience, l'acide indol-acétique ne cons-

TABLEAU I.

Influence de substances de croissance sur le développement de tissus de crown-gall de Scorsonère ayant été traités par des rayons X.

	Traitements subis par les tissus.					Accroissement de poids frais pendant les 40 derniers jours de l'expérience		
	Passages 1 à 3.	Passage 4 (60 jours).						
	Facteurs de croissance.	Facteurs de croissance (20 jours).	Irradiation (r).	Facteurs de croissance.	Nombre de cultures.	en mg.	en % par rapport au témoin cultivé sans acide indol-acétique.	Poids sec / Poids frais (%).
Témoins....	0	0	0	0	48	4 412	100	9,2
	0	0	0	AIA 5.10^{-6}	24	5 021	114	9
	AIA 5.10^{-6}	AIA 5.10^{-6}	0	AIA 5.10^{-6}	24	4 425	100	9,7
	0	0	0	Extrait de levures à 1 ‰	24	4 739	107	7,2
Irradiés.....	0	0	1 000	0	24	1 444	32,7	10
	0	0	1 000	AIA 5.10^{-6}	24	1 741	40	13
	AIA 5.10^{-6}	AIA 5.10^{-6}	1 000	AIA 5.10^{-6}	24	1 506	34	11,2
	0	0	1 000	Extrait de levures à 1 ‰	24	2 639	60	8,9

tituait donc pas une substance radioprotectrice vis-à-vis de la prolifération des tissus de crown-gall de Scorsonère ([4]).

Nous avons entrepris une seconde série d'expériences en fournissant de l'acide indol-acétique aux tissus seulement après leur irradiation : les résultats furent conformes à ceux de l'essai précédent. En effet, l'acide indol-acétique n'a pas levé l'inhibition de croissance provoquée par les rayons X (tableau II).

Les expériences ont été poursuivies par l'étude du repiquage des colonies irradiées : les résultats de cette étude sont consignés dans le tableau III.

L'examen de ce tableau montre qu'au cours du passage suivant l'irradiation la croissance des colonies, même sur milieu additionné d'acide indol-acétique à 5.10^{-6}, continue à fléchir.

Au contraire, les cultures entretenues sur milieu additionné d'extrait de levures à 1/1000e recouvrent très vite une croissance normale. Cette récupération s'opère, même si au cours du passage suivant l'irradiation, les cultures ont été repiquées sur un milieu dépourvu de substance stimulante : l'extrait de levures provoque donc bien une restauration de l'activité des cultures.

En résumé, dans les conditions de nos expériences, le métabolisme de l'acide indol-acétique ne semble pas être le seul perturbé par les rayons X, puisqu'un apport exogène de cette substance, même à forte concentration, ne modifie pas le comportement des cultures irradiées; le fait que l'emploi

d'extrait de levures permet une restauration de la prolifération des colonies indique qu'une substance contenue dans cet extrait jouerait un rôle dans la restauration de l'activité des tissus traités par les rayons X. On peut se demander si cette propriété ne serait pas due à la vitamine B_1 que renferme en abondance l'extrait de levures. Cette hypothèse est assez vraisemblable car on sait que les tissus de crown-gall de Scorsonère sont très sensibles à l'action stimulante de cette vitamine. Mais il peut s'agir d'un autre facteur contenu dans l'extrait de levures comme les acides nucléiques; nous allons essayer de résoudre cette question.

TABLEAU II.

Influence de substances de croissance sur le développement de tissus de crown-gall de Scorsonère ayant été traités par des rayons X.

	Facteurs de croissance fournis au tissus.					Accroissement de poids frais pendant les 40 jours suivant l'irradiation.	
	Passages 1 à 3.	Passage 4.					
	Facteurs de croissance.	20 jours.	Irradiation (r).	40 jours.	Nombre de cultures.	en mg.	en % par rapport au témoin 0.
Témoins...	0	0	0	0	24	2 670	100
	0	0	0	AIA 5.10^{-6}	24	1 875	70
Irradiés....	0	0	1 000	0	24	803	30.
	0	0	1 000	AIA 5.10^{-6}	24	824	31

TABLEAU III.

Accroissement de tissus de crown-gall de Scorsonère ayant subi l'action de rayons X.

	Facteurs de croissance fournis aux tissus.		Accroissement des poids frais.	
	4e passage (60 jours) irradiation au 20e jour.	5e passage (*) (60 jours).	Accroissement en % des témoins à la fin du 4e passage.	Accroissement en % des témoins au cours du 5e passage.
Témoins.........	0	0	100	100
	AIA 5.10^{-6}	AIA 5.10^{-6}	114	72
	Extrait de levures	Extrait de levures	100	453 (1 mois)
	» »	» »	100	110
Irradiés (1 000 r)...	0 (**)	0	50	50
	0 (**)	0	70	62
	AIA 5.10^{-6}	AIA 5.10^{-6}	50	41
	Extrait de levures	Extrait de levures	60	386 (1 mois)
	» »	» »	74	104

(*) Parmi les cultures irradiées nous avons choisi, pour ce passage, 12 colonies d'aspect normal; les évaluations ont été effectuées sur ces colonies triées pour le repiquage.

(**) On a préparé deux lots identiques afin d'obtenir une répétition,

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) P. E. WAGGONER et A. E. DIMOND, *Amer. J. Botany*, 39, 1952, p. 679-684.
(2) R. M. KLEIN et H. VOGEL Jr., *Plant physiology*, 31, 1955, p. 17-22.
(3) R. JONARD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2664.
(4) E. THERMA et M. SEPPALA, *Physiol. Plantarum*, 12, n° 4, 1959, p. 716-719.

PHYTOCHIMIE. — *Sur la 17 α-nériifoline.*

Note (*) de M. **Marcel Frèrejacque**, présentée par M. Roger Heim.

En utilisant une technique due à Reichstein ([1]), nous avons récemment ([2]) obtenu la 17-αdigitoxigénine par isomérisation de la digitoxigénine. Nous nous sommes demandé si la même méthode pourrait être utilisée pour l'obtention directe de glycosides de la 17 α-digitoxigénine ([3]), et particulièrement de la 17 α-nériifoline dont nous avions besoin pour d'autres recherches. Rappelons que la méthode de Reichstein consiste à chauffer vers 120° une solution dans le diméthylformamide de la génine à isomériser, le catalyseur d'isomérisation étant un mélange de paratoluène-sulfonate de sodium et d'acétate de sodium. Dans la nériifoline que nous nous proposions d'isomériser, la liaison entre le glucide (thévétose) et l'aglucone (digitoxigénine) est particulièrement solide : une scission de l'ose est peu vraisemblable au cours du chauffage. Des essais préliminaires nous ont montré que l'isomérisation n'est jamais totale; comme d'autre part un chauffage très prolongé conduit à la formation de produits très colorés, nous avons finalement opéré en maintenant durant 24 h vers 117-120° une solution contenant : diméthylformamide, 35 ml; nériifoline, 3 g; para-anisolsulfonate de sodium, 1g; acétate de sodium, 0,8g; primitivement, nous avions dilué la solution précédente dans du butanol normal, afin de faciliter le réglage du chauffage; nous avons finalement renoncé à l'emploi du butanol dont les traces résiduaires gênent les chromatographies ultérieures. Après isomérisation et distillation sous vide du diméthylformamide, la solution chloroformique du résidu a été chromatographiée sur alumine faible.

La 17 α-nériifoline passe en tête avec le chloroforme pur. On la recristallise dans l'alcool à 60°; le rendement en produit pur est d'environ 30 %.

La nériifoline de départ avait les constantes suivantes : F 175°, puis 225°; $[\alpha]_D^{21}$ — 53° (méthanol), $[\alpha]_{436}^{21}$ — 96° (pyridine); la 17 α-nériifoline fond à 242°, sans premier point de fusion; $[\alpha]_D^{21}$ — 47° (méthanol); $[\alpha]_{436}^{21}$ — 90° (pyridine). $C_{30}H_{46}O_8$, calculé %, C 67,4; H 8,7; trouvé %, C 67,2; H 8,5.

Ainsi que le veut la règle de Klyne, la différence (— 354) entre les PRM de la nériifoline et de la digitoxigénine est du même ordre de grandeur que la différence (— 352) entre les PRM de la 17 α-nériifoline et de la 17 α-digitoxigénine. On remarquera également que les cardénolides décrits sont nettement plus lévogyres dans la pyridine que dans l'alcool méthylique; cette observation se vérifie pour tous les cardénolides que nous avons eus à notre disposition.

Nériifoline et 17 α-nériifoline présentent dans l'ultraviolet la bande d'absorption habituelle vers 217 mμ (log ε = 4,2) nous n'avons pas trouvé

de différence dans les absorptions ultraviolettes avec l'appareillage dont nous disposons.

Par contre, les spectres infrarouges de ces deux isomères, qui présentent tous deux les bandes classiques des hydroxyles et du cycle buténolidique, sont par ailleurs nettement différents; mais la comparaison de ces spectres avec ceux des génines correspondantes ne permet pas d'attribuer une bande caractéristique au groupement 17 α.

La 17 α-nériifoline se déplace un peu moins rapidement que la nériifoline dans les chromatogrammes sur papier imprégné de formamide (phase mobile : chloroforme, 1; benzène, 1); cette circonstance aide grandement à la purification du dérivé 17 α.

Alors que la nériifoline donne aisément un dérivé diacétylé cristallisé, il ne nous a pas été possible jusqu'ici d'obtenir à l'état cristallin le dérivé acétylé de l'isomère 17 α.

Comme les autres dérivés 17 α que nous avons examinés, la 17 α-nériifoline ne colore pas le réactif de Liebermann. Nous avons également mis au point une autre réaction colorée qui distingue les dérivés normaux (17β) des dérivés 17 α : le corps à examiner est dissous dans l'acide formique pur; une demi-heure après la dissolution, on dépose une goutte de la solution sur une bande de papier et sèche à l'étuve, on pulvérise ensuite sur la bande de papier une solution de brome à 2 % dans l'acide acétique et sèche à nouveau pendant 10 mn à 80°. Avec les dérivés normaux, il apparaît alors une coloration jaune fortement fluorescente (jaune) en lumière de Wood; avec les dérivés 17 α, il n'apparaît aucune coloration, mais la tache fluoresce en bleu à la lumière de Wood. Nous montrerons ultérieurement que coloration et fluorescences sont dues à la formation intermédiaire, sous l'action de l'acide formique, d'un anhydrodérivé (entraînant la disparition du groupement OH situé en 14). Toutefois, les dérivés de la gitoxigénine donnent dans ces conditions une fluorescence bleue, par suite de la formation si aisée d'un 16.17-anhydrodérivé.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) A. Kuritzkes, J. von Euw et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1502.

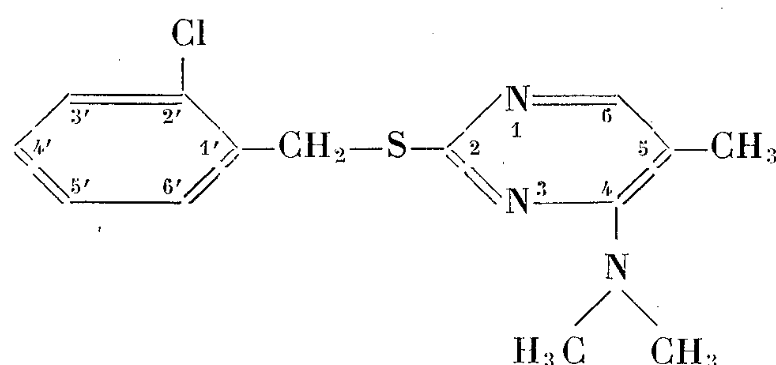
(2) M. Frerejacque, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3027.

(3) A notre connaissance, quatre glycosides de 17 α-cardénolides sont décrits : la 17α-cymarine, la 17α-émicymarine, la 17α-périplocymarine et le 17α-helvéticoside. Aucun de ces composés n'a été obtenu par voie chimique.

CYTOTOXICOLOGIE. — *Étude, sur les cellules méristématiques végétales, des caractéristiques de l'activité antimitotique d'un composé antipyrimidique.* Note de MM. **René Truhaut** et **Guy Deÿsson**, transmise par M. René Fabre.

Le DG 428 exerce, sur les méristèmes radiculaires d'*Allium Sativum*, une action antimitotique de type uniquement mitoclasique, mais la zone des concentrations efficaces est très étroite et l'activité est de courte durée par suite d'une accoutumance rapide des cellules.

On sait que de nombreuses tentatives ont déjà été faites pour entraver la prolifération des cellules tumorales en bloquant la synthèse des nucléoprotéides au moyen d'analogues structuraux de divers précurseurs pouvant intervenir dans ce processus. Parmi ceux-ci, Westphal et Bierling ont préparé un dérivé de la thymine, le chlorhydrate de la chloro-2′ benzylthio-2 diméthylamino-4 méthyl-5 pyrimidine



Ce composé a été étudié expérimentalement par G. Domagk sous la dénomination de DG 428 et a fait l'objet d'essais en clinique humaine, entre autres par K. Boshamer. Relativement peu toxique, le DG 428, agissant sur des cellules de sarcome de Yoshida ou d'Ehrlich, les rendrait inaptes à provoquer des tumeurs greffées ; il permettrait également d'obtenir l'arrêt de la croissance et même parfois la régression de la tumeur chez l'animal traité 24 h après l'implantation, ou plus tard. L'expérimentation sur diverses tumeurs a conduit l'un de nous à des résultats moins favorables. L'effet de cette médication est en tout cas beaucoup moins net chez l'Homme et Ravina et ses collaborateurs concluent de leurs premières tentatives que le DG 428 est pratiquement inactif sur la grande majorité des cancers, sauf toutefois les cancers vésicaux, ce qui n'a même pas été confirmé par Fauvet et ses collaborateurs. Il nous a semblé néanmoins intéressant d'étudier l'action exercée par ce composé sur l'activité mitotique des méristèmes radiculaires d'*Allium Sativum* L. afin de définir les caractéristiques de ses propriétés antimitotiques par rapport à celles de nombreux autres composés que nous avons étudiés dans les mêmes conditions et notamment de composés apparentés aux bases puriques et pyrimidiques présentes dans les acides nucléiques.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

La concentration de 5.10^{-7} M (0,0165 %) est très rapidement mortelle. Après 1 h de traitement, la structure nucléaire est encore normale et l'on observe de nombreuses figures mitotiques; les métaphases ont une tendance à la dispersion des chromosomes ou sont même franchement des stathmocinèses; les anaphases sont parfois tripolaires et présentent alors des ponts d'agglutination chromosomique; enfin, il existe quelques cellules binucléées. 2 h plus tard, la mort est évidente; par places, les noyaux sont homogénéisés et présentent une dilatation des nucléoles; on observe d'assez nombreuses figures de mitoses abortives : stathmocinèses, mais surtout mitoses pluripolaires avec agglutination chromosomique.

Après 3 h de traitement avec la concentration de 2.10^{-7} M, un certain effet mitoclasique apparaît, se traduisant surtout par l'apparition d'hémicinèses pluripolaires et de télophases sans phragmoplaste. Les proportions des différents stades ne sont pas sensiblement modifiées. Parmi les métaphases, on compte des stathmocinèses (17 %); parmi les anaphases, environ 76 % d'images pluripolaires; les télophases comprennent des images pluripolaires (33 %) et des télophases sans phragmoplaste (27 %). L'interruption du traitement à ce moment est suivie d'une disparition complète de ces anomalies et du maintien d'une activité mitotique normale. De même, si le traitement est continué, les anomalies sont déjà moins nombreuses après 4 h et l'on n'en trouve plus aucune après 24 h, l'index mitotique restant élevé (105,9 et 90,9 ‰ au lieu de 107,2 et 105,8 chez les témoins correspondants); les jours suivants, bien que les solutions soient fréquemment renouvelées et qu'on retrouve, dans les cellules au repos, des traces de l'action mitoclasique antérieure, les mitoses en cours sont toujours nombreuses et normales (le 7e jour, index mitotiques : 108,3 et 105, 1 ‰ au lieu de 101,5 et 100,4 chez les témoins). Cependant, on note que l'allongement des racines devient très faible à partir du 3e jour.

Les effets de la concentration de $1,5.10^{-7}$ M sont analogues à ceux qui viennent d'être décrits. Après 3 h, on note quelques stathmocinèses parmi les métaphases, 62 % d'images pluripolaires parmi les anaphases, 27 % d'images pluripolaires et 20 % de stathmodiérèses parmi les télophases; là également, cet effet mitoclasique est de courte durée et, après 24 h, on ne rencontre plus aucune mitose anormale. Notons incidemment ici que quelques-unes des cellules provenant d'hémicinèses donnent parfois des images mitotiques curieuses dans lesquelles la synchronisation du déroulement des mitoses dans les divers noyaux est perturbée.

Après 3 h de traitement avec la concentration de 10^{-7} M, on observe un léger effet mitoclasique : l'index mitotique est normal (90,6 et 90,4 au lieu de 96,2 et 94,1 chez les témoins) ainsi que les proportions des différents stades, mais les mitoses pluripolaires représentent 42 % des anaphases

et 1,2 % des télophases et il existe également quelques télophases sans phragmoplaste. A partir de 24 h, les anomalies disparaissent et l'activité mitotique reste élevée; après 7 jours de traitement, par exemple, les solutions ayant été renouvelées quotidiennement, les index mitotiques sont de 98,7 et 96,4 ‰ au lieu de 99,3 et 95,6 chez les témoins. Par contre, l'allongement des racines est nettement ralenti et de faibles tuméfactions subterminales apparaissent.

Enfin, les concentrations de 5.10^{-8} M et 10^{-8} M n'exercent aucun effet sur l'activité mitotique.

Des résultats de ces expériences se dégagent les conclusions suivantes :

1. L'activité antimitotique du DG 428 est de type mitoclasique (inhibition fusoriale) mais ne s'accompagne d'aucun effet préprophasique. Bien que ce composé soit présenté comme un analogue de la thymine, il paraît donc plutôt, dans nos expériences, bloquer la synthèse des acides ribonucléiques (liés au fonctionnement fusorial) que celle des acides désoxyribonucléiques. Son activité mitoclasique est à rapprocher de celle de divers autres analogues des bases pyrimidiques que nous avons signalée antérieurement.

2. Les propriétés mitoclasiques du DG 428 se manifestent pour de faibles concentrations, mais dans une zone étroite et très voisine des concentrations léthales : la concentration de 5.10^{-8} M est totalement inactive, tandis que celle de 5.10^{-7} M est mortelle en quelques heures.

3. Les cellules traitées s'accoutument très rapidement à ce composé qui, lorsqu'il n'a pas provoqué la mort, devient inefficace en moins de 24 h.

4. Enfin, dans nos expériences, aucun traitement n'a provoqué de diminution sensible de l'index mitotique ni de fragmentations chromosomiques.

(Laboratoires de Toxicologie et de Botanique de la Faculté de Pharmacie de Paris et Service de Chimiothérapie de l'Institut du Cancer-Gustave Roussy.)

AGRONOMIE. — *Perturbations de l'alimentation minérale chez le Houblon en année à sécheresse prononcée. Phénomènes de sénescence précoce.* Note (*) de M. **Robert Marocke**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La période estivale de l'année 1959 caractérisée par une sécheresse prononcée a eu comme conséquence une modification sensible du rythme d'absorption des éléments minéraux chez le Houblon. Les hauteurs pluviométriques relevées d'avril en août 1959 furent de 40 % environ inférieures à celles de 1958 pour la même période, les plus faibles précipitations se situant au mois de juillet (*graph.* I).

La production de matière verte n'a été que peu affectée, les croissances longitudinale et latérale étant arrivées sans grands dommages à leur terme dès la fin du mois de juin. Cependant en certains cas particuliers on a pu noter une réduction de l'appareil végétatif, dans des houblonnières situées sur des sols fortement perméables, à faible pouvoir de rétention pour l'eau (sols sableux).

Le manque d'eau ne semble avoir eu aucune influence inhibitrice sur la formation et le développement des cônes, et le rapport cônes/appareil végétatif est identique à celui observé en année normale. Par contre, on note une nette augmentation de la qualité, tant en ce qui concerne l'arôme, que la teneur en résines totales et particulièrement en résines α (rapport résines α/β plus élevé).

La sécheresse a eu également une répercussion profonde sur la teneur en éléments minéraux des organes foliaires.

Un exemple pris dans une houblonnière implantée sur un loess-lehm a fourni pour la 10[e] paire de feuilles à partir de la base en insertion sur la liane, les valeurs consignées dans le tableau ci-dessous (*graph.* II et III).

Teneurs en éléments minéraux

(résultats exprimés en pour-cent de matière sèche).

	N.	P_2O_5	K_2O.	CaO.	MgO.
1958.					
12 juin	3,96	0,54	2,30	7,18	1,36
24 juillet	2,78	0,36	1,50	11,02	1,84
27 août	2,23	0,40	0,97	14,15	2,36
1959.					
29 mai	3,90	0,50	2,24	7,31	2,36
9 juillet	2,67	0,20	1,25	12,70	2,65
23 »	2,22	0,36	0,90	12,22	2,77
28 août	2,23	0,28	0,98	12,68	2,76

Pour les années 1958 et 1959, les teneurs trouvées au courant de la période végétative (de mai à fin juin) sont voisines. Une différenciation

nette se dessine en début du mois de juillet 1959 où les teneurs relevées correspondent à celles observées en fin du mois de juillet 1958. De fin juillet 1959 jusqu'à la maturité commerciale (fin août de la même année),

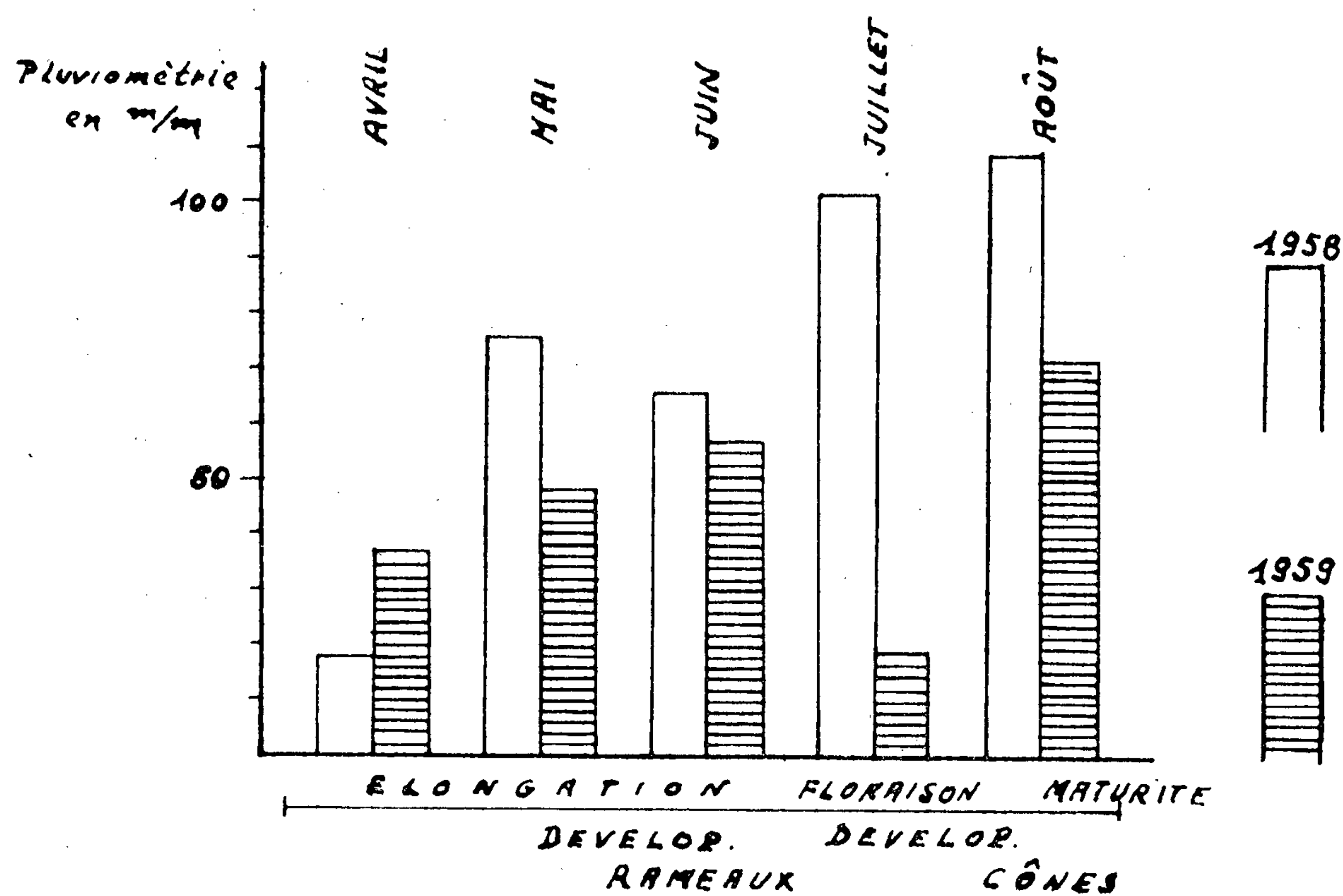


Fig. 1.

Graphique I. — Distribution des pluies pour les années 1958 et 1959 pendant la période végétative du houblon.

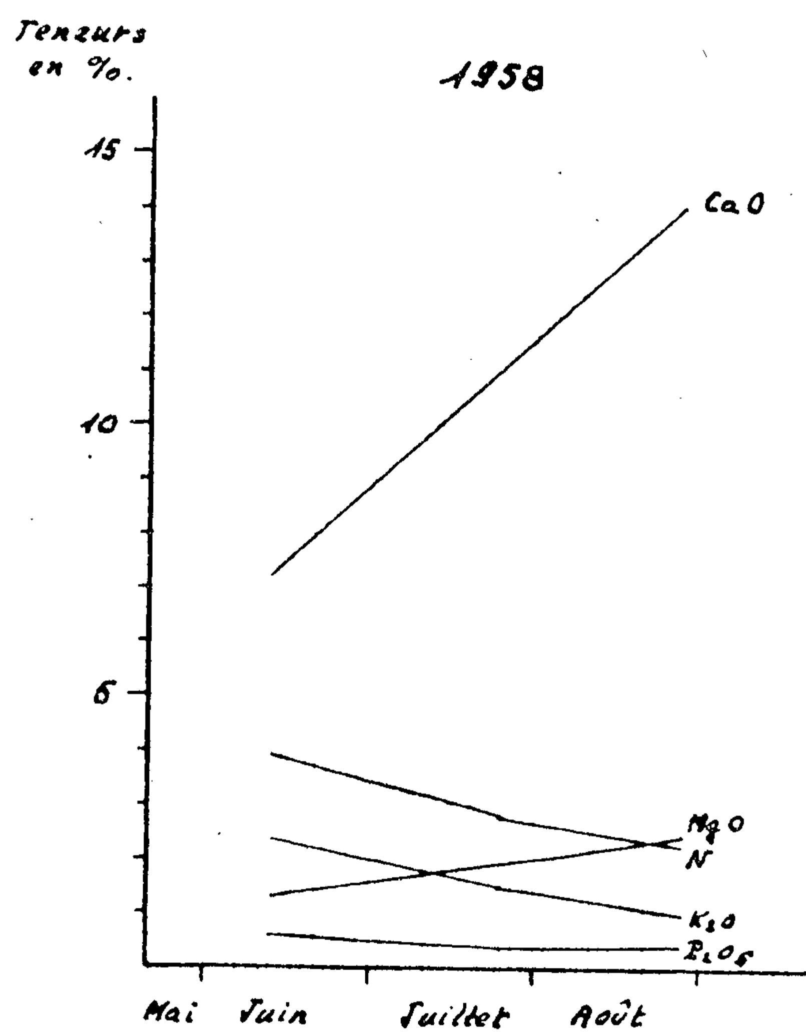


Fig. 2.

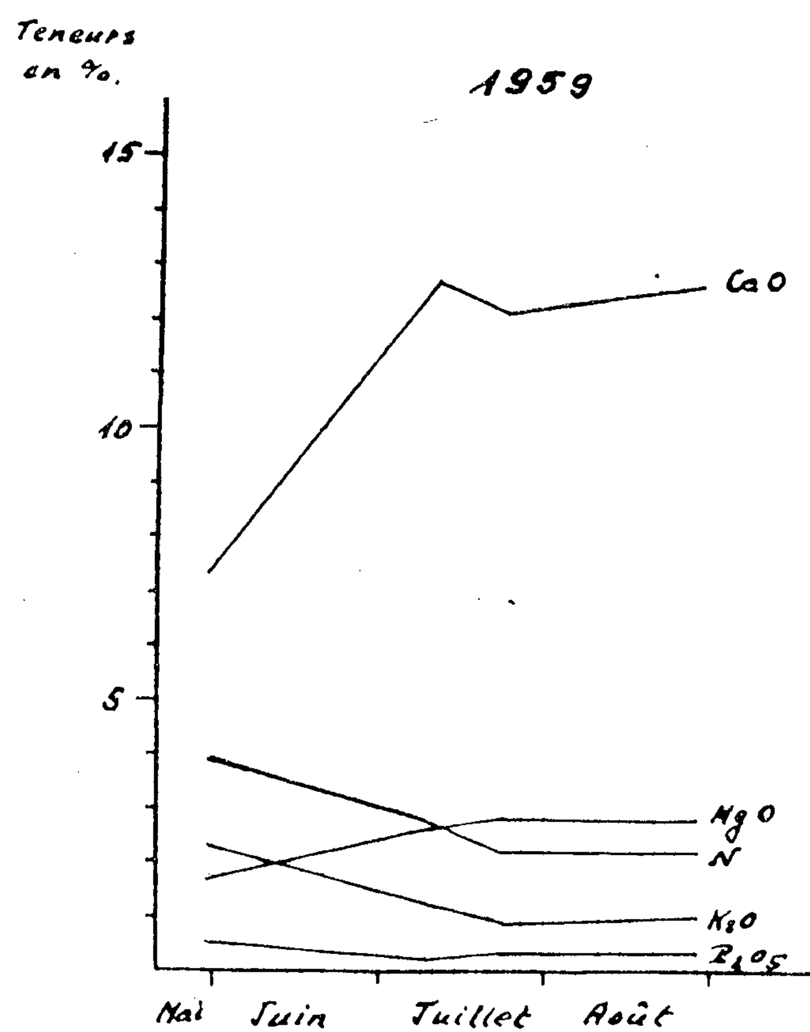


Fig. 3.

Graphiques II et III. — Variations des teneurs en éléments minéraux des feuilles de base au courant des cycles végétatifs des années 1958 et 1959.

on note des taux identiques à ceux trouvés en fin août d'une année normale.

La sécheresse estivale prononcée a eu pour conséquence l'apparition d'une sénescence précoce des tissus foliaires qui s'est traduite par un décalage, de l'ordre d'un mois, dans les teneurs en éléments nutritifs.

Pour l'acide phosphorique, on observe au courant de la période floraison-développement des cônes, une chute brutale du taux de cet élément dans les feuilles; ce phénomène paraît lié aux besoins impérieux que manifestent, à ce stade, les organes floraux. Par la suite, un réapprovisionnement partiel à partir des réserves du sol a pour conséquence une remontée du taux de P_2O_5 des organes foliaires. Le même phénomène se manifeste en année normale, toutefois d'une manière beaucoup plus atténuée.

Les constatations précédentes permettent de conclure qu'en année de sécheresse prononcée, la diminution en éléments nutritifs observée dans les organes foliaires à partir de la floraison est accélérée et peut atteindre des valeurs telles que les organes considérés présentent prématurément une sénescence caractéristique.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(*Station d'agronomie, Colmar.*)

CYTOLOGIE. — *Données cytologiques et histochimiques sur les photophores d'Euphausiacés. Les structures annexes du photophore.* Note (*) de M. **Jean-Marie Bassot**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Une étude des deux catégories de cellules glandulaires des photophores d'*Euphausiacés* nous a conduit ([1]) à envisager l'hypothèse selon laquelle ces cellules jouent le rôle fondamental dans la réaction biolumineuse, la réaction s'effectuant peut-être dans la zone des bâtonnets. Dans cette hypothèse, les autres constituants des photophores (réflecteur, anneau lamellaire, cristallin) peuvent être considérés comme des *structures annexes*. L'aspect « oculiforme » très remarquable des photophores du corps est dû à ces structures dont la morphologie, l'emplacement et les rapports mutuels sont rigoureusement définis. Le but de cette Note est de préciser certains caractères cytologiques de ces formations et d'envisager leur rôle dioptrique possible dans l'émission de lumière.

Le *cristallin*, présent dans les seuls photophores du corps, est visible à l'état frais à travers la calotte distale de cellules lumineuses (« cornée »). Il est transparent, réfringent et légèrement élastique. Sa morphologie et, en particulier, ses caractéristiques moyennes de courbure sont constantes dans une même espèce. Chez *Meganyctiphanes norvegica* le cristallin présente en coupe trois zones concentriques. Une couche cytoplasmique mince, légèrement renflée au niveau d'un gros et unique noyau ventral, entoure le cristallin proprement dit. Ce dernier est donc une remarquable *inclusion intracellulaire*. Il comporte une couche corticale riche en glucides Hotchkiss-positifs et exceptionnellement riche en tyrosine (réaction de Millon, tétrazo-réaction de Danielli), et une zone centrale, homogène, à faibles affinités tinctoriales, contenant quelques flaques de glycogène.

L'*anneau lamellaire* est nettement individualisé dans les photophores du corps, où il enserre le cristallin. Il est constitué de lames emboîtées concentriquement (*pl.* I). Entre certaines lames, la réaction nucléale de Feulgen et Rossenbeck montre des noyaux discoïdes; aucune des techniques utilisées ne nous a permis de délimiter les territoires cytoplasmiques qui leur correspondent. Cette zone lamellaire représente donc peut-être un syncitium. Les lames sont toujours indépendantes les unes des autres. Au contact des cellules lumineuses leurs extrémités sont renflées, peu denses aux électrons, et l'on y trouve des vésicules et des structures membranaires dont l'étude est en cours (*pl.* I et II, *fig.* 1 et 3). Entre ces extrémités, les lames présentent des caractères morphologiques très *variables*. Certaines lames sont d'épaisseur uniforme le long de leur trajet; après fixation osmiée, elles sont très denses, aux électrons. On peut y distinguer en coupe transversale une alternance de bandes claires et sombres, obliques,

qui leur donnent un aspect cordé, « paraplasmique ». D'autres lames ont, au contraire, sur toute leur hauteur un aspect analogue à celui des vésicules terminales. Certaines lames enfin ont un trajet sinueux, marqué de place en place par des vésiculisations plus ou moins importantes.

Les lames du premier type sont généralement groupées, avec une disposition très régulière, dans la partie de l'anneau la plus éloignée du cristallin, et seules leurs extrémités apparaissent individualisées dans les conditions de la microscopie optique. Les réactions des aminoacides phénoliques et des protides sulfhydriles (D. D. D.) sont très fortement positives à leur niveau. Ces réactions sont moins intenses, parfois faibles, sur les lames vésiculées plus internes. L'abondance relative des différents groupes de lames varie considérablement selon les photophores observés (*pl.* I à III).

La morphologie de l'anneau lamellaire, ses rapports avec le cristallin et ses variations de structure renforcent l'hypothèse de Dahlgren [2] suivant laquelle l'anneau lamellaire pourrait effectuer une striction plus ou moins prononcée sur le cristallin et modifier ainsi son rayon de courbure.

Le *réflecteur* a beaucoup de caractères communs avec l'anneau lamellaire (avec lequel il est d'ailleurs en continuité topographique dans les photophores du pédoncule oculaire). Les deux zones ont les mêmes affinités tinctoriales, notamment pour les colorants acides, et sont riches en groupements réducteurs; le réflecteur est souple et élastique sur le vivant et a, lui aussi, une structure lamellaire. Mais, contrairement à l'anneau lamellaire, le réflecteur est bien caractérisé par la présence d'un chromolipoïde

EXPLICATION DES PLANCHES.

Micrographies électroniques de photophores d'*Euphausia pellucida*.

PLANCHE I.

Vue d'ensemble de l'anneau lamellaire,
dans une zone proche des cellules lumineuses (G × 8 500).

Les lames (L), denses aux électrons sur la majeure partie de leur trajet, sont régulièrement espacées. Deux lames cependant sont largement dilatées. De petites vésicules à parois osmiophiles (V), révélables aussi en microscopie optique après fixation et imprégnation osmique, sont présentes soit entre les lames, soit dans leur dilatation terminale. NL, noyau des lames; NCL, noyaux des cellules lumineuses CL; M, mitochondries des cellules lumineuses; NR, noyau du réflecteur dont on voit l'extrémité distale R; NP, noyau de la couche pigmentaire. Le cristallin se situerait à gauche de l'image.

PLANCHES II ET III.

Différents aspects de l'anneau lamellaire.

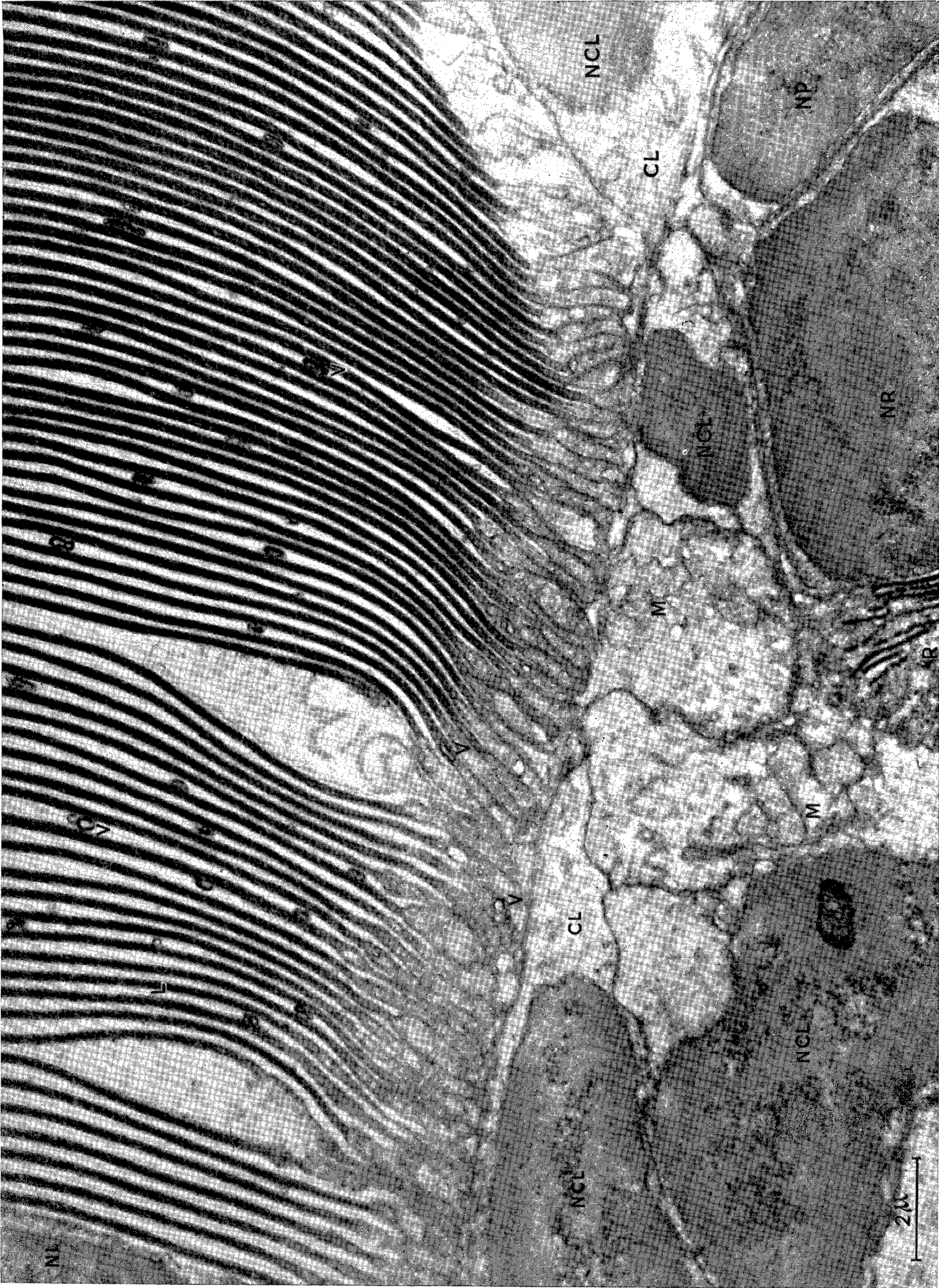
PLANCHE II.

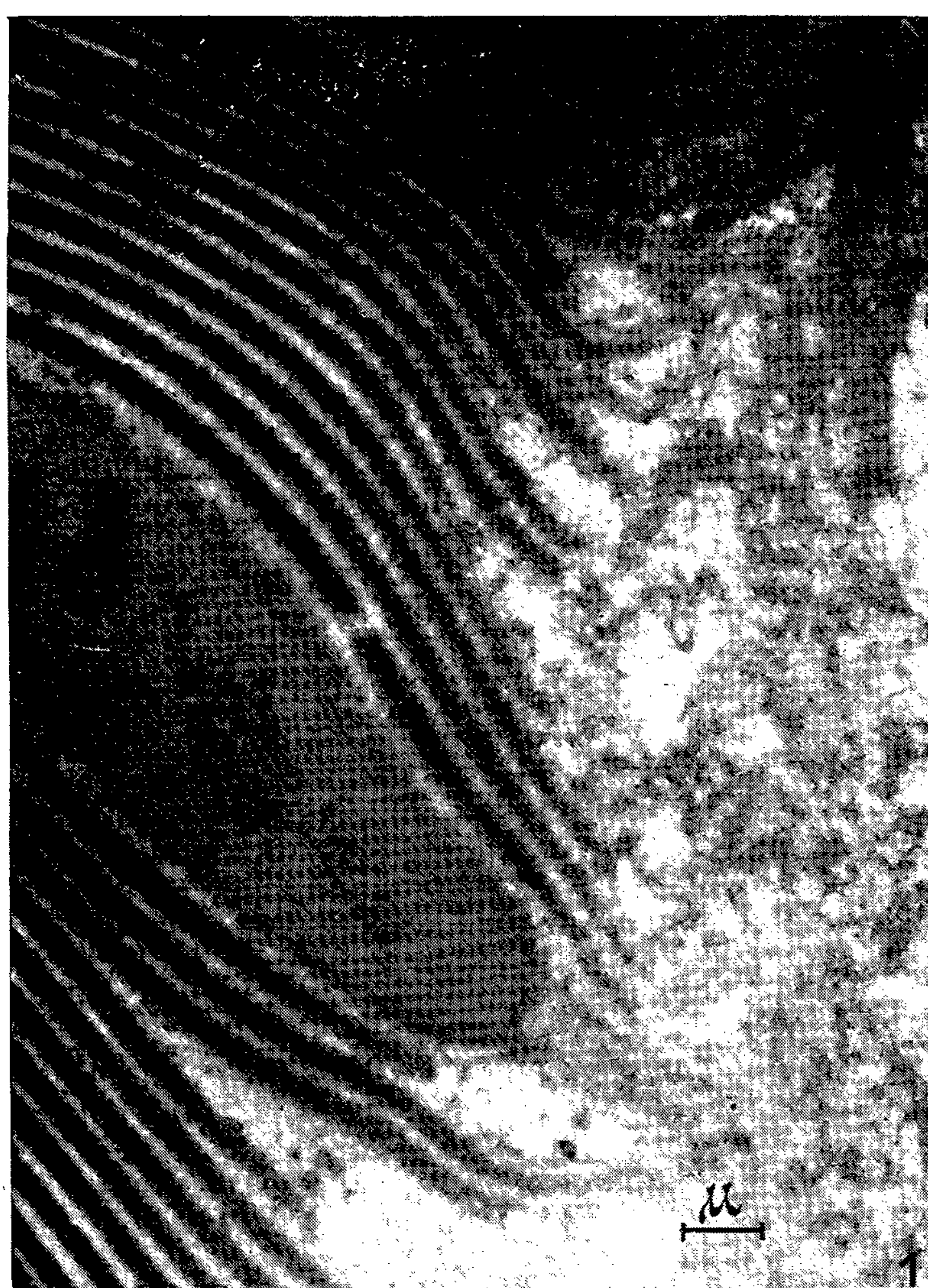
Fig. 1. — Noyau intercalé entre des lames « denses », près de leur extrémité dilatée (G × 6 500).

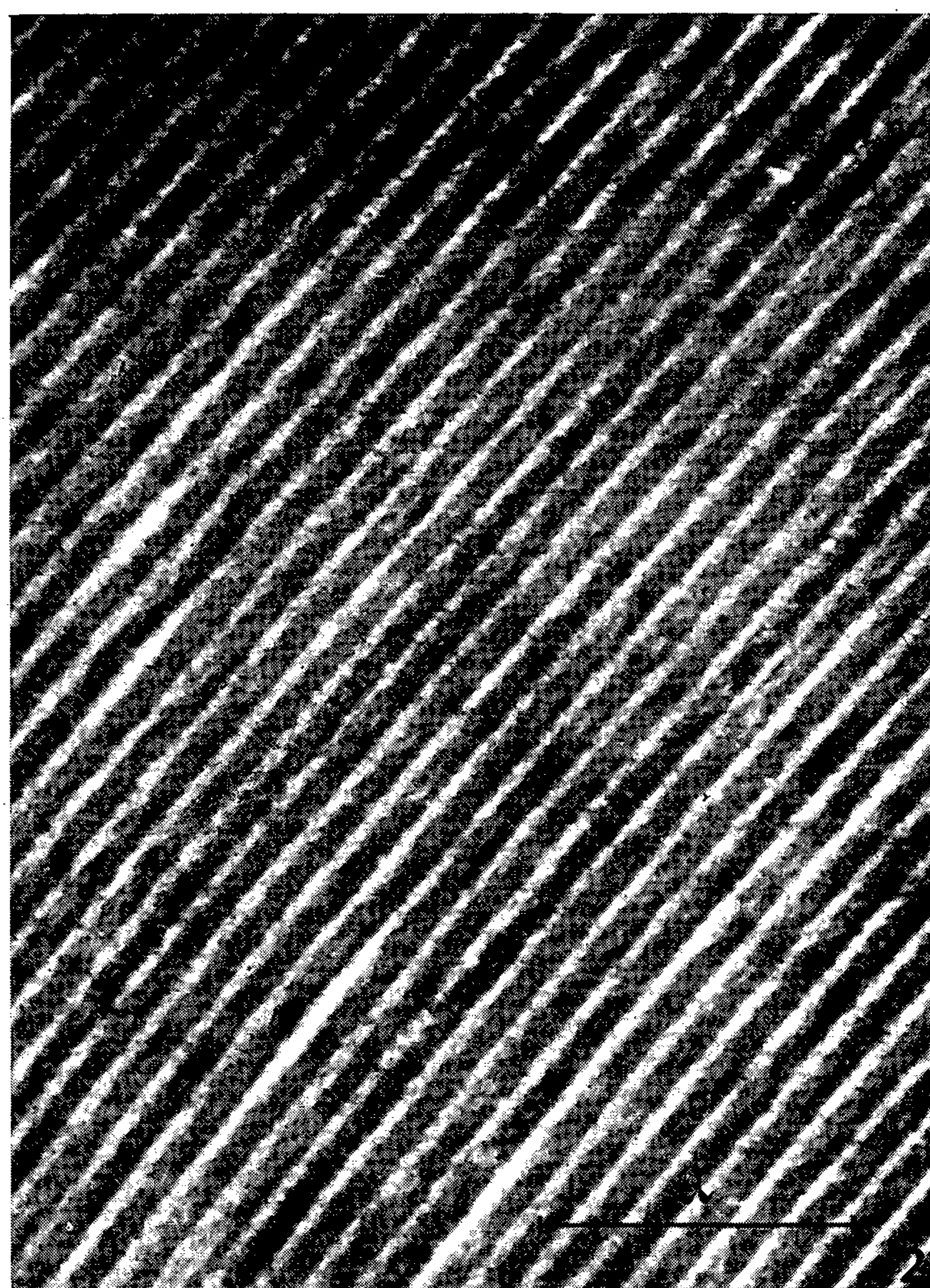
Fig. 2. — Lames « denses » à disposition très régulière. Remarquer l'alternance de bandes claires et sombres, obliques, donnant un aspect cordé aux lames (G × 27 500).

Fig. 3. — Dilatation terminale des lames à proximité d'une cellule lumineuse (G × 22 500), N, noyau d'une cellule lumineuse CL; M, mitochondries.

PLANCHE I.




μ
1


2

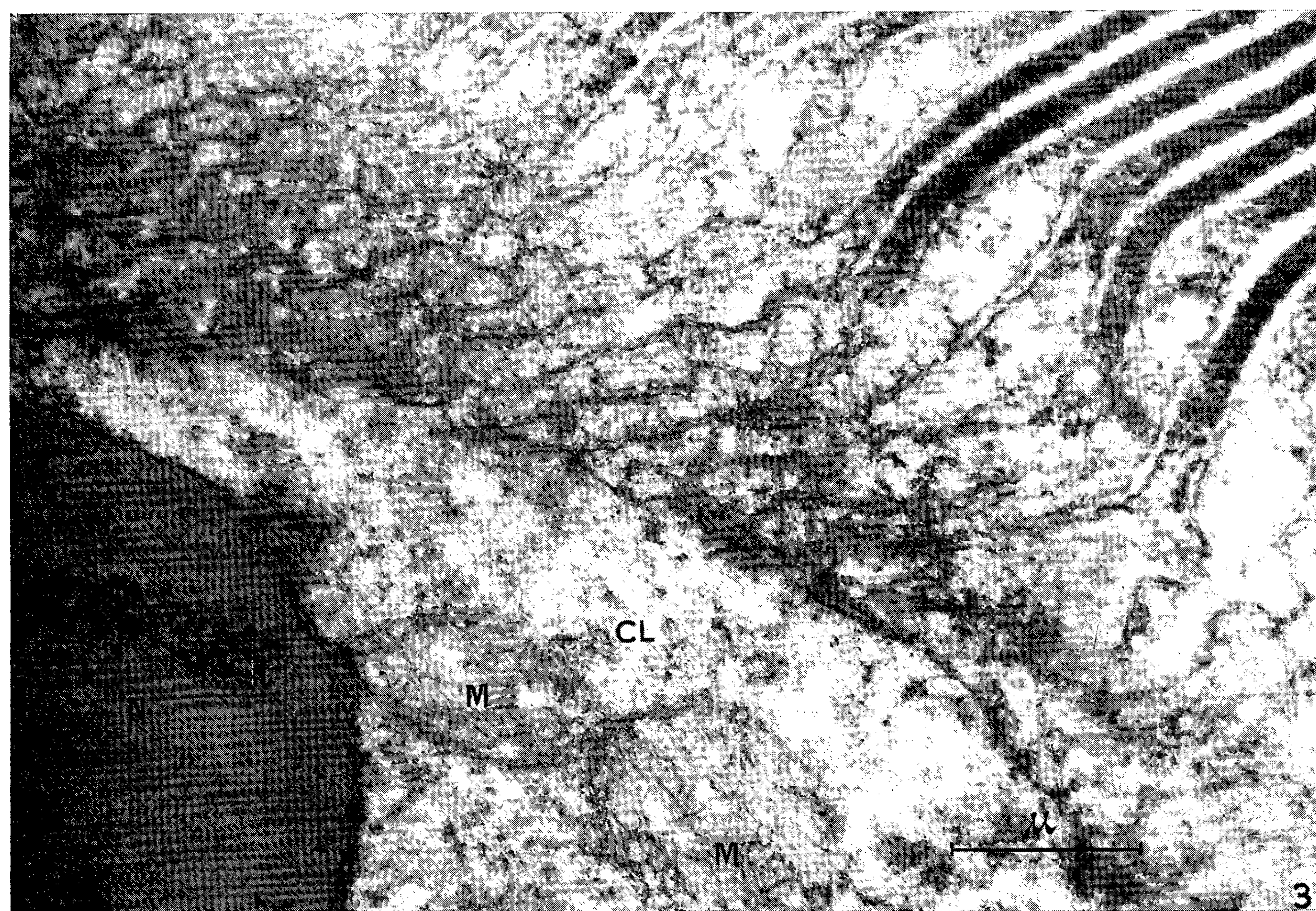
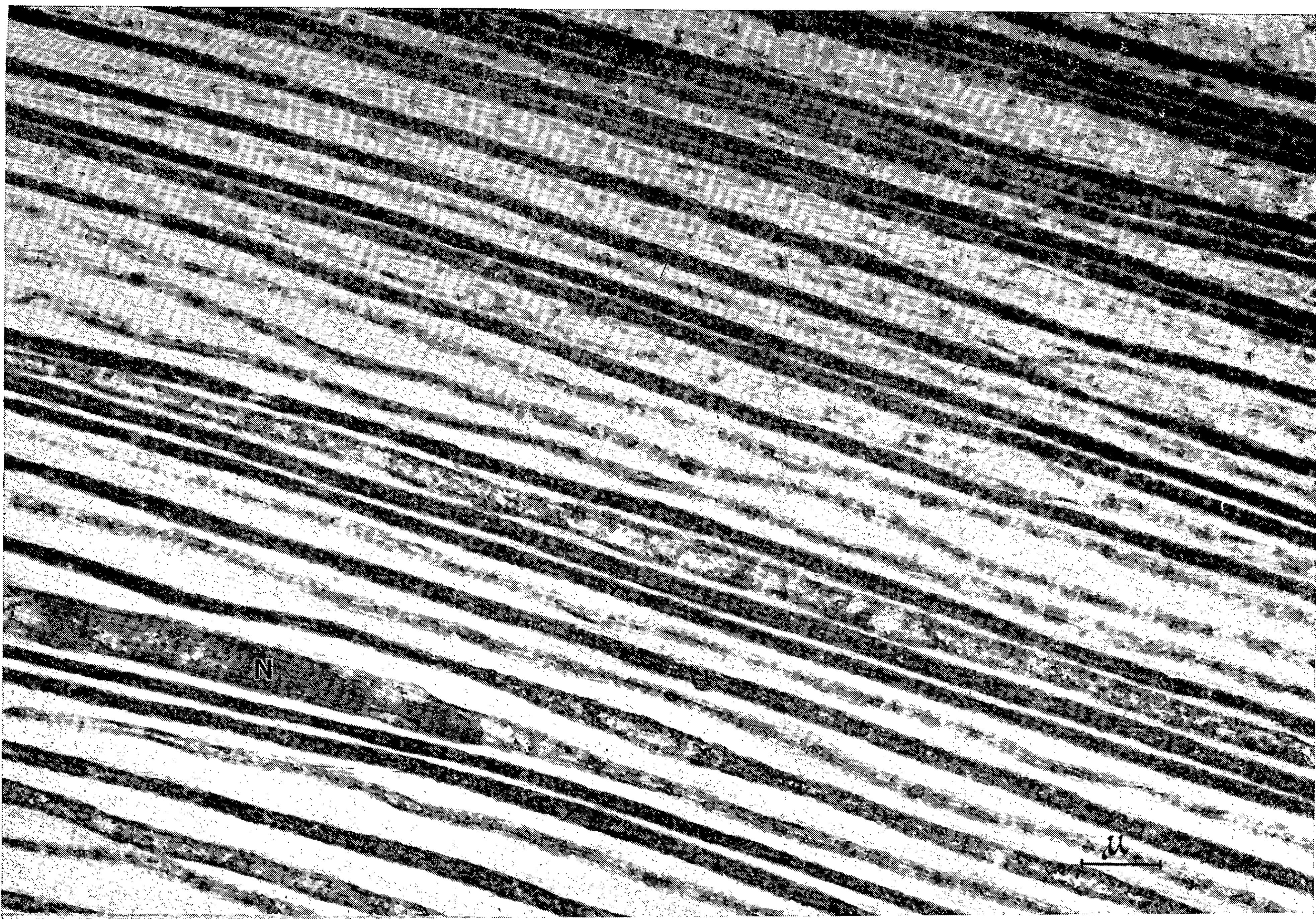
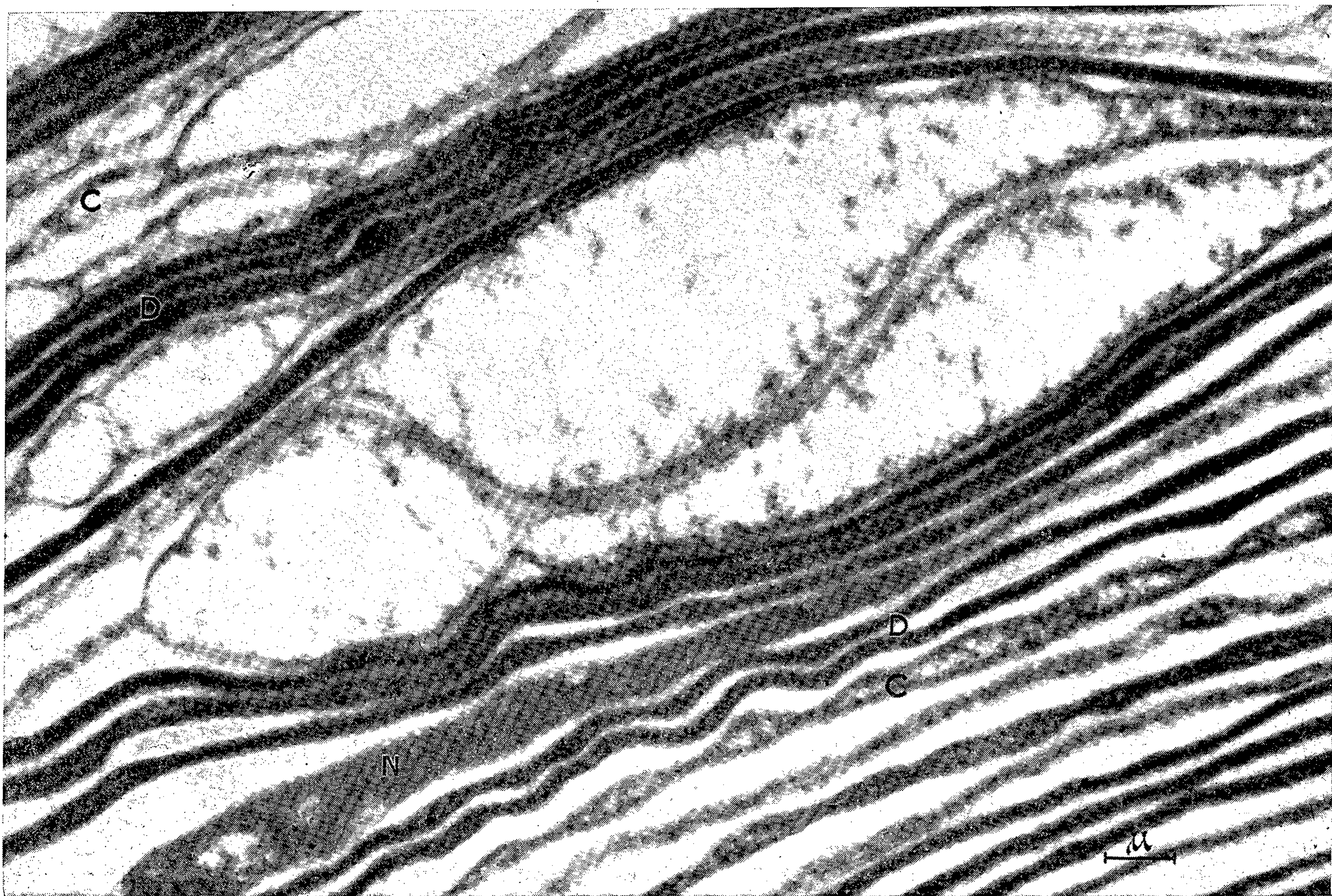
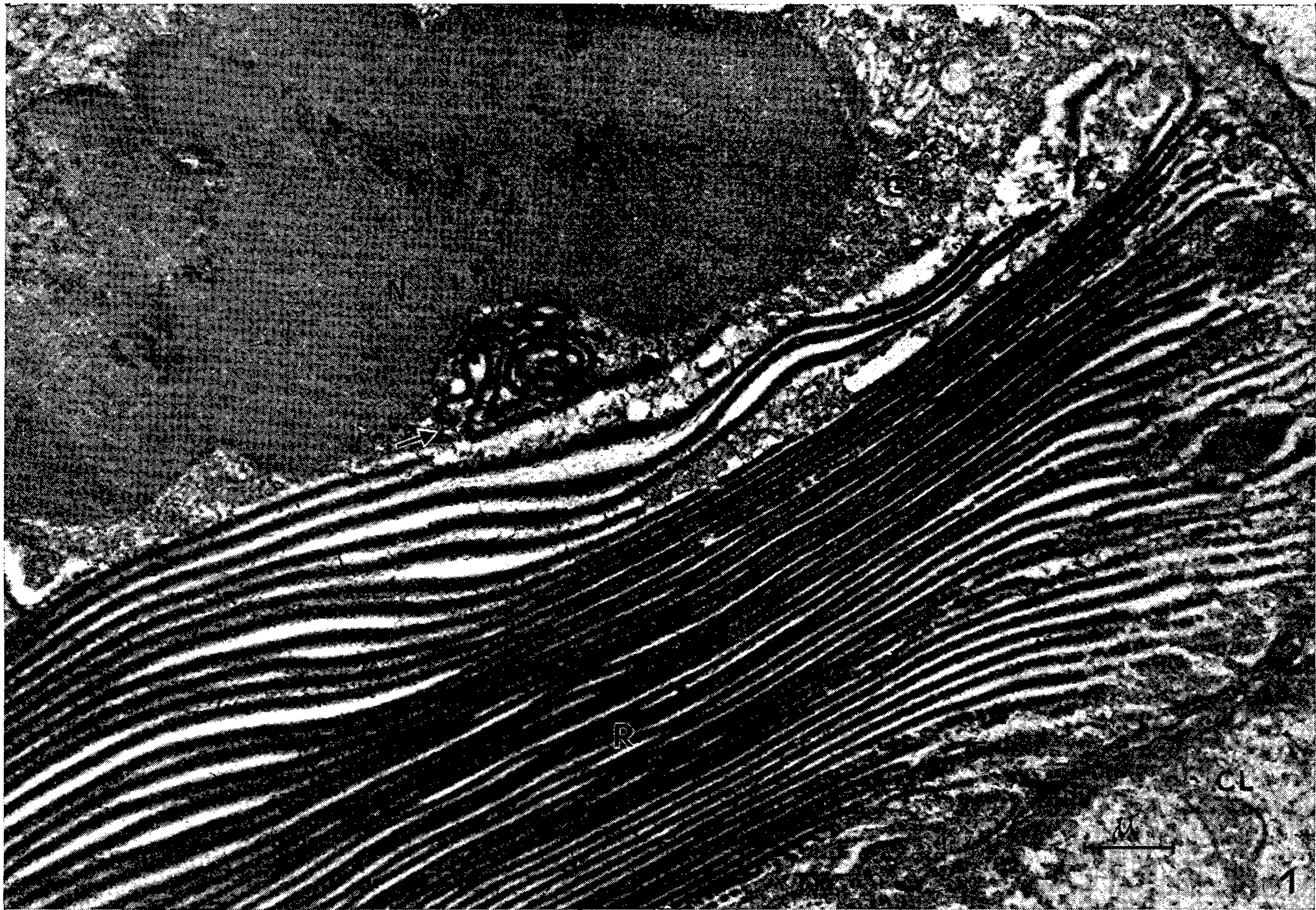
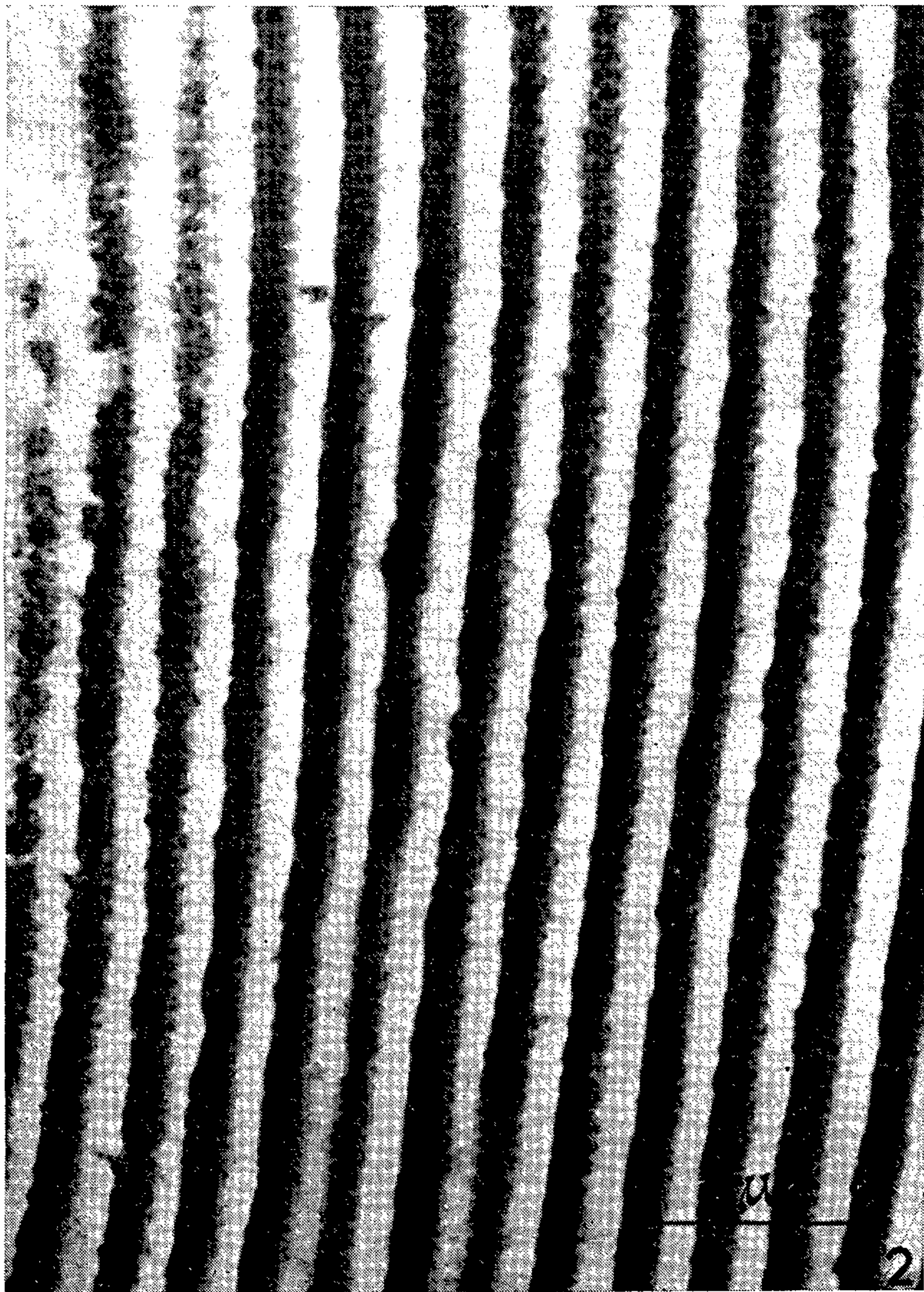

CL
M
M
N
μ
3

PLANCHE III.






N
R
CL
µ
1


µ
2


µ
3

PLANCHE III.

Fig. 1. — Différents types de lames, variant par leur épaisseur et leur densité aux électrons alternant dans une même zone (G × 9 500). N, noyau.

Fig. 2. — Autre aspect de la même préparation. Ici les lames « denses » (D) ont un trajet sinueux, les lames plus claires (C) sont fréquemment vésiculées (G × 8 000). N, noyau.

PLANCHE IV.

Fig. 1. — Vue générale de l'extrémité distale du réflecteur. Fixation au liquide de Palade (G × 10 500). Certaines lames du réflecteur (R) sont renflées à leur extrémité; Remarquer la lame lovée dans une dépression du noyau N (→). G, appareil de Golgi; CL, cellules lumineuses.

Fig. 2 et 3. — Structure des lames du réflecteur. Fixation longue au formol (jusqu'à extraction du pigment rouge) et refixation au liquide de Palade. L'ultrastructure des lames du réflecteur diffère nettement de celle des lames de l'anneau distal. Fig. 2 (G × 18 500). Fig. 3. (G × 27 000).

rouge à l'état frais, strictement localisé à son niveau. Ses noyaux ne sont jamais mêlés aux lames, mais toujours situés à leur périphérie, sous la couche pigmentaire (*pl.* IV, *fig.* 1). Enfin les lames du réflecteur ont une ultrastructure différente de celles de l'anneau sous-jacent : elles apparaissent constituées d'une mosaïque de courts bâtonnets transversaux, bien mis en évidence au microscope électronique lorsque le pigment lipidique a été éliminé de la préparation.

La structure orientée de ce réflecteur n'est pas sans analogie avec celle qui a été décrite [3] chez certains Téléostéens lumineux, dont le réflecteur est cependant constitué d'éléments tout à fait différents. Ces Téléostéens *Stomiatidés* possèdent aussi un anneau lamellaire polymorphe qui sertit la lentille du photophore.

(*) Séance du 18 juillet 1960.
(1) J.-M. BASSOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 444.
(2) U. DAHLGREN, *J. Franklin. Inst.*, 81, 1916, p. 815-828.
(3) J.-M. BASSOT, *Comptes rendus*, 248, 1958, p. 297.

(*Institut Océanographique,*
195, rue Saint-Jacques, Paris,
et Laboratoire de Synthèse atomique
et d'Optique protonique du C. N. R. S., Ivry-sur-Seine.)

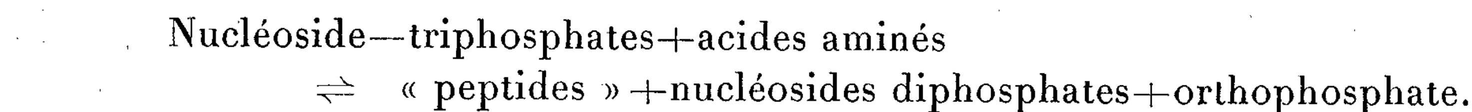
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de la synthèse des protéines par une fraction subcellulaire d'*Escherichia coli : *rôle de la polynucléotide-phosphorylase.* Note (*) de MM. **Bention Nisman**, **Hiroshi Fukuhara** et Mme **Marie-Louise Hirsch** (1), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons montré précédemment (2), (3), (4) que deux fractions particulées, isolées à partir d'*E. coli* incorporent les acides aminés dans les protéines et synthétisent des protéines spécifiques telles que la β-galactosidase. Une autre fraction, isolée à partir d'un surnageant (5) de lysat de protoplastes soumis à la centrifugation à 105 000 g pendant 240 mn, renferme essentiellement la même potentialité pour la synthèse des protéines.

Préparation du système enzymatique P_3. — Des protoplastes d'*E. coli* K-12 (souche 3 300, $i^- y^+ z^+$) sont préparés selon notre procédé habituel (1). Les protoplastes sont lysés par la méthode exposée en (2) en présence de 2-4 g % de digitonine, de saccharose 0,5 M hypertonique, de $Mg\,SO_4$ 0,01 M, et de tampon trishydroxyméthylaminométhane (Tris) pH 7,3 0,01 M. La lyse des protoplastes est arrêtée lorsque la densité optique mesurée à 600 mμ dans le spectrophotomètre « Beckman » a cessé de décroître. Le lysat obtenu est centrifugé d'abord à 30 000 g pour 30 mn, ce qui permet de séparer les fragments de membranes cytoplasmiques sédimentables (P_1) du surnageant (S_1). S_1 est ensuite soumis à l'ultracentrifugation à 105 000 g pour un temps variant entre 150 et 240 mn. Cette opération permet d'isoler P_2 (sédiment contenant les ribosomes) et le surnageant (S_2). S_2 est précipité par 1 vol d'éthanol à — 20° C, ajouté lentement, et le précipité obtenu est recueilli par centrifugation. Ce précipité est repris dans du Tris 0,01 M pH 7,3 et $Mg\,SO_4$ 0,001 M. Par ce traitement, approximativement 50 % de protéines se solubilisent et restent insédimentables à 30 000 g (S_3). La fraction insoluble (P_3) qui sédimente à cette vitesse est lavée plusieurs fois par centrifugation dans le même tampon. L'étude de cette fraction constitue l'objet de cette Note. P_3 contient 2-3 % d'acide ribonucléique (RNA/protéine : 0,02) et 0,5-1 % d'acide désoxyribonucléique (DNA/protéine : 0,005-0,01). Les fractions P_3 et P_1 peuvent toutes les deux être solubilisées par les détergents du type perfluorooctanoate 1-2 % ou Lubrol 2,5 %.

Propriétés enzymatiques de P_3. — P_3 incorpore les acides aminés pendant des périodes d'incubation pouvant dépasser 4 h (tableau I). L'incorporation des acides aminés nécessite la présence de : *a.* quatre ribonucléoside-triphosphates; *b.* DNA homologue; *c.* la polynucléotide phosphorylase, La stimulation de l'incorporation observée en présence de DNA est considérablement accentuée par la présence simultanée de la polynucléotide phosphorylase et les nucléoside-triphosphates. Les nucléoside-triphosphates

sont déphosphorylés en présence des acides aminés et la fraction P_3. suivant la réaction découverte par Beljanski [6] :


Nucléoside—triphosphates+acides aminés
⇌ « peptides » +nucléosides diphosphates+orthophosphate.

La déphosphorylation est stimulée par le DNA et par les acides aminés.

TABLEAU I.

Incorporation de la méthionine-^{35}S *dans la fraction* P_3.

Addition.	Mμ moles méthionine incorporée/mg protéine.	
	120 mn.	240 mn.
1	23,0	31,2
2. 4-riboside-triphosphates	25,0	40,4
3. Id.+acides nucléiques (DNA+RNA de la fraction P_1)	26,2	66,6
4. Id. à 3+polynucléotide-phosphorylase	20,0	57,7
5. Id. à 2+DNA de P_1	24,0	60,5
6. Id. à 5 + polynucléotide-phophorylase	45,0	68,0
7. Id. à 2 + RNA de P_1	18,2	44,4
8. Id. à 7+ polynucléotide-phosphorylase	26,0	50,8

Les conditions expérimentales sont identiques à celles indiquées dans le tableau II sauf en ce qui concerne les constituants suivants : Méthionine-^{35}S 300 $m\mu$ moles contenant 5 μ C et 1 μ mole de méthionine-^{32}S, 2,5 μ moles de chacun des 4-riboside-triphosphates. 125 μg de fraction P_3/ml et approximativement 125 μg de DNA/ml et 200 μg de RNA/ml, 0,25 ml de mélange des acides aminés équilibrés.

Nous avons étudié la synthèse de la β-galactosidase par la fraction P_3 : *a.* par l'accroissement de l'activité enzymatique par rapport à l'activité de base et *b.* par l'incorporation des acides aminés radioactifs dans la β-galactosidase et l'isolement subséquent de cette enzyme par chromatographie sur colonne de DEAE-cellulose, et précipitation quantitative de la fraction contenant l'enzyme par le sérum anti β-galactosidase.

a. Le tableau II montre que l'accroissement de l'activité β-galactosidasique dépend de la présence de DNA, de la polynucléotide phosphorylase et de tous les acides aminés. L'accroissement observé doit correspondre réellement à une synthèse de l'enzyme vu que l'incorporation des acides aminés marqués est concomitante à l'accroissement de l'activité enzymatique.

b. Après incubation de P_3 avec des acides aminés radioactifs et les autres facteurs essentiels à la synthèse protéique, P_3 est précipité avec $(NH_4)_2SO_4$, 0,6 saturation, dialysé, et solubilisé avec 1,5 % de perfluorooctanoate à 4° C-60 mn, et sousmis à la chromatographie sur colonne de DEAE-cellulose. Par ce procédé nous avons pu observer que la radioactivité incorporée dans les protéines suivait parallèlement le pic d'élution de l'activité β-galactosidasique. De plus, les fractions éluées contenant la β-galactosidase, renfermaient 15-20 % de leur radioactivité dans le précipité

spécifique obtenu après précipitation quantitative avec le sérum anti β-galactosidase.

L'ensemble des résultats que nous avons exposés, semble montrer que la synthèse des protéines dépend de la présence de la polynucléotide phosphorylase et de DNA. La stimulation de la synthèse de protéines par la polynucléotide phosphorylase pourrait aussi bien être due à l'enlèvement des nucléoside-diphosphates de la réaction, qu'à la formation du polynucléotide fonctionnel par cette enzyme.

TABLEAU II.

Synthèse de la β-galactosidase par la fraction P_3.

La fraction P_3 a été prétraitée avec 6 μg de DNase cristalline de pancréas pendant 20 mn à 0° C, et lavée 4 fois avec un mélange contenant 1 mg/ml de sérumalbumine dans du tampon Tris 0,01, M-succinate pH 6,3 et 0,16 M KCl, et ensuite lavée avec le même mélange sans albumine. La β-galactosidase a été dosée par la méthode colorimétrique de Monod. Les échantillons prélevés ont été préalablement incubés avec une goutte de toluène et 5 μg de DNase, dans du tampon phosphate de Na 0,25 M pH 7,15 et mercaptoéthanol 0,1 M. Il faut noter que l'incubation avec toluène n'est pas nécessaire lorsqu'il s'agit des fractions P_2 et P_3.

Les systèmes contenaient dans un volume de 4 ml : 1,7 μmole de chacun de 4-riboside-triphosphates sauf là où indiqué, 0,4 ml de mélange d'acides aminés équilibrés, 250 μmoles de Tris pH 7,3, 8 μmoles de $MgSO_4$, 12 μmoles de $MnCl_2$, 500 μmoles de saccharose, 25 μmoles de KCl et 1 mg de fraction P_3 et, là où indiqué, 400 μg de DNA et 290 μg de polynucléotide phosphorylase. Les systèmes ont été incubés à 30° C. Les résultats sont corrigés pour l'activité de base qui s'élève à 544 UE/mg protéine.

	Unités d'enzyme synthétisé par mg protéine.			Orthophosphate. libéré μmoles.
Additions.	30 mn.	60 mn.	120 mn.	120 mn.
1. ATP seul	243	264	279	2,00
2. 4-riboside-triphosphates	214	307	436	6,96
3. Id. + DNA de P_1	479	522	622	8,02
4. Id. à 3 + polynucléotide-phosphorylase	458	558	802	9,60
5. Id. à 3 mais sans acides aminés	443	443	479	4,96

La polynucléotide phosphorylase de *A. vinelandii* a été préparée et mise à notre disposition par Mme Grunberg-Manago.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) Avec la collaboration technique de Mlles J. Demailly et C. Genin.

(2) B. NISMAN et H. FUKUHARA, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1725.

(3) B. NISMAN et H. FUKUHARA, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2240.

(4) B. NISMAN et H. FUKUHARA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 410.

(5) B. NISMAN et H. FUKUHARA, *Informal meeting on cytoplasmic particles and protein synthesis*, Reading, 1960.

(6) M. BELJANSKI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 62.

IMMUNOLOGIE. — *Phénomènes d'inhibition au cours de l'action lytique du complément.* Note (*) de MM. **Roger Laporte** et **Roger Sillard**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

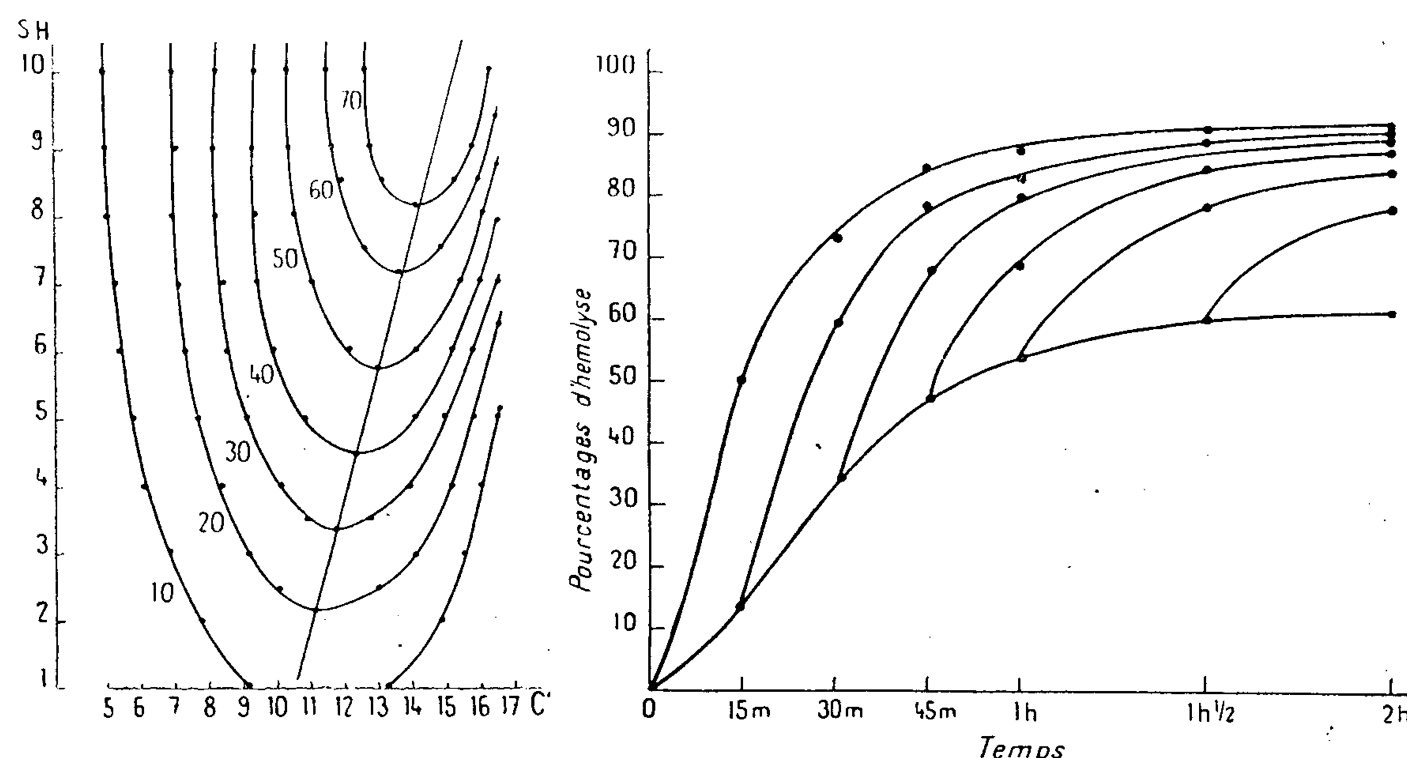
Le degré de l'hémolyse produite par du complément concentré de différentes espèces résulte d'un état d'équilibre entre le pouvoir lytique et des actions contraires. Cet équilibre traduit un arrêt de la fixation des composants sur les globules sensibilisés, il est instable et peut être rompu par simple dilution.

Une hypothèse qui découle de la forme sigmoïde de la courbe exprimant la relation entre le degré d'hémolyse de globules sensibilisés (EA, E, érythrocyte; A, anticorps) et la quantité de complément (C') est que le pouvoir lytique observé est la résultante d'actions de sens opposé [1]. Nos expériences nous ont permis d'établir l'existence d'une inhibition limitant l'effet lytique de C' par arrêt de sa fixation sur EA.

Il est depuis longtemps connu que le degré de sensibilisation des globules et la concentration du complément qui agit sur eux se compensent l'un l'autre, le taux d'hémolyse obtenu pouvant être le même avec une sensibilisation faible des globules et une concentration forte du complément et inversement. Nous avons vu que si on commence la série de dilutions par du complément pur, dépourvu d'hémolysines naturelles, et auquel on ajoute des globules sensibilisés en nombre suffisant pour que le taux final d'hémolyse n'atteigne pas 100 %, on observe qu'un même degré de lyse peut être obtenu pour une sensibilisation égale des globules avec deux concentrations différentes de complément. Ce phénomène apparaît sur le graphique 1 établi en portant en abscisse la concentration de 2 vol de sérum frais de cobaye dilué en progression géométrique, raison 3/4, de 17 (complément pur) à 5 (1/31,6) et en ordonnée celle de 1 vol de sérum hémolytique de lapin anti-mouton dilué suivant la même progression de $1 = 1/666$ à $10 = 1/50$ auxquels était ajouté 1 vol. de globules de mouton non dilués. Le temps d'hémolyse a été de 1 h 1/2 à 15°, cette température rend le phénomène plus facilement observable en ralentissant la lyse, mais les résultats sont semblables à 37° si l'on raccourcit le temps. La forme des courbes des différents niveaux d'hémolyse rappelle celle de paraboles à sommet inférieur qui correspond à un optimum à partir duquel une concentration plus élevée du complément entraîne une baisse progressive du degré d'hémolyse, donc une véritable inhibition par excès. Les sommets des courbes se placent sensiblement sur une ligne droite inclinée montrant que l'inhibition est d'autant plus forte que le sérum hémolytique est plus dilué et que les optimums sont en fonction linéaire du degré de sensibilisation des globules et de la quantité correspondante de complément assurant l'équilibre entre la force d'inhibition et l'action lytique positive.

Le graphique 2 montre que le mécanisme d'inhibition comporte à la fois un ralentissement de la marche de l'hémolyse et une limitation de son niveau final. Les rectangles hachurés représentent les pourcentages cumulatifs d'hémolyse mesurés à chaque heure dans des fioles d'Erlenmeyer soumises à une agitation lente dans un bain-marie réglé à 15°, et contenant 1 vol fixe de EA en culot et 2 vol de C′ pur ou dilué. En noir les pourcentages horaires.

L'expérience du graphique 3 a été effectuée à 37°; elle montre que la limite supérieure d'hémolyse dans la zone d'inhibition traduit un état d'équilibre entre forces opposées, aisément rompu si l'on vient à diluer



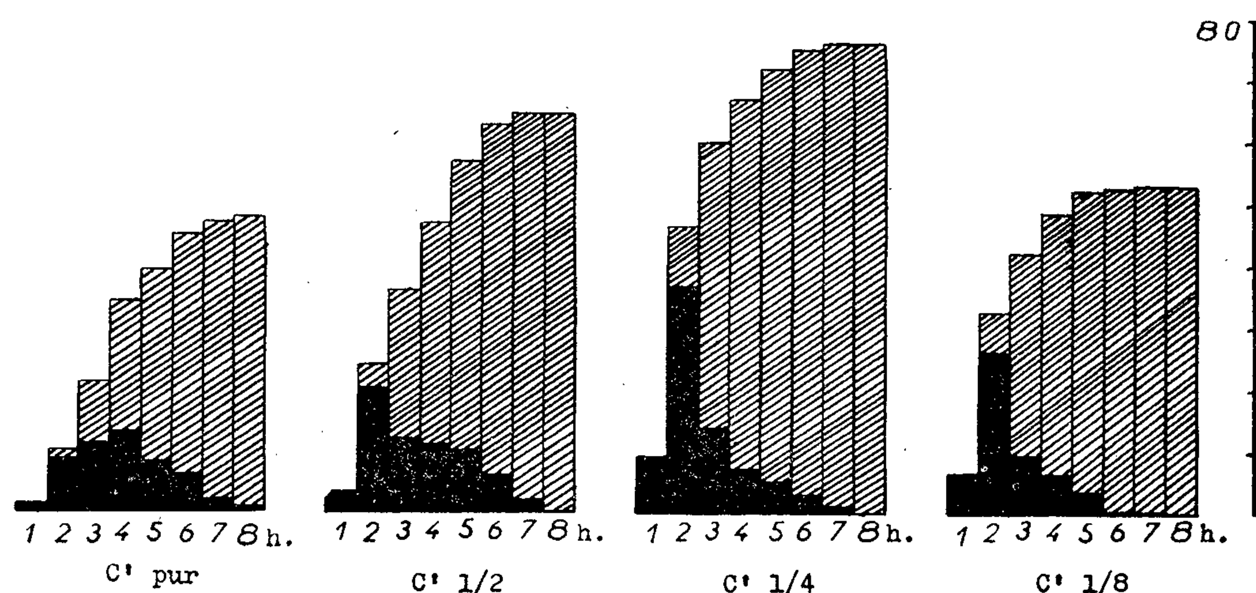
Graphique 1. — En abscisse : le degré de concentration du complément, en ordonnée : celui du sérum hémolytique; les nombres portés sur les courbes représentent, en pourcentages, le niveau d'hémolyse correspondant.

Graphique 3. — Le temps exprimé en heure est porté en abscisse, en ordonnée, les pourcentages d'hémolyse.

davantage C′ sans toucher aux globules sensibilisés. La courbe inférieure de tracé sigmoïde caractéristique exprime la cinétique de l'hémolyse de globules sensibilisés de mouton placés dans du complément pur de cobaye. A chacun des temps indiqués un échantillon de ce mélange est prélevé et dilué dans 2 vol d'eau physiologique tamponnée mais sans Mg^{++}. Chacun des échantillons sert à établir les courbes cinétiques adventives. On voit que, même après stabilisation du niveau d'hémolyse, le processus reprend dès qu'on dilue le complément résiduel sans ajouter d'autres globules. A 15° la même expérience en fioles agitées a été prolongée 24 h; elle a montré que le surcroît d'hémolyse produit par dilutions, à chaque heure, du mélange C′ pur + EA tend vers un niveau maximal qui s'abaisse progressivement pour les dilutions faites pendant la phase ascendante de la lyse dans C′ pur puis, vers la 8e heure lorsque le processus a atteint son maximum dans ce milieu, la baisse tend à s'annuler.

En titrant le complément résiduel dans les différents mélanges où l'inhibition apparaît ou non on a vu que l'utilisation de chacun des quatre composants est en raison directe du degré de lyse obtenu : l'inhibition est liée à une entrave de la fixation des composants agissant en séquence sur EA et non à leur inactivation par quelque mécanisme que ce soit.

Les recherches exposées ont été effectuées avec C′ de cobaye, les résultats sont semblables avec du complément d'homme ou de lapin mais une absorption préalable des hémolysines naturelles est souvent indispensable (20 mn à 0° avec un volume égal de culot de globules de mouton non sensibilisés). L'inhibition peut être obtenue en sensibilisant les globules avec un sérum hémolytique de même provenance spécifique



Graphique 2.

que le complément utilisé, ce qui montre que l'hypothèse d'une action contraire s'exerçant directement sur l'anticorps fixé par les globules doit être rejetée.

Des expériences se poursuivent afin de localiser l'action de blocage : l'inhibition est fortement diminuée si l'on emploie EAC'_1 [2] au lieu de EA ou bien si l'on ajoute, au mélange EA + C′, du chaînon moyen ne donnant pas le phénomène de Brandt [2]; l'addition de sérum inactivé ou de chaînon terminal a l'effet contraire. On peut présumer que c'est au stade initial : formation de EAC'_1 que s'opère un équilibre $EAC'_1 \rightleftharpoons EA + C'_1$ limitant l'hémolyse. Nos observations [2] et celles de Becker [3] ont montré que le complexe EAC'_1 (1er stade du processus lytique) peut en effet se dissocier en ses deux éléments non altérés, EA et C'_1. Klein a vu récemment [4] qu'il existait dans le sérum des facteurs capables d'inhiber la formation de ce complexe.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) M. M. Mayer, *Progr.* in *Allergy*, 5, 1958, p. 215.

(2) R. Laporte, L. Hardré de Looze et R. Sillard, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 576; *Ann. Inst. Pasteur*, 89, 1955, p. 16 et 92, 1957, p. 15.

(3) E. L. Becker, *J. Immunol.*, 82, 1959, p. 43 et 84, 1960, p. 299.

(4) P. G. Klein, *J. exp. Med.*, 111, 1960, p. 77.

PATHOLOGIE ANIMALE. — *Sur les critères histopathologiques et biologiques de malignité propres aux tumeurs épithéliales hépatiques des Salmonidés.* Note (*) de MM. **Jean Levaditi, Pierre Besse, Richard Vibert** et Mme **Olga Nazimoff**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

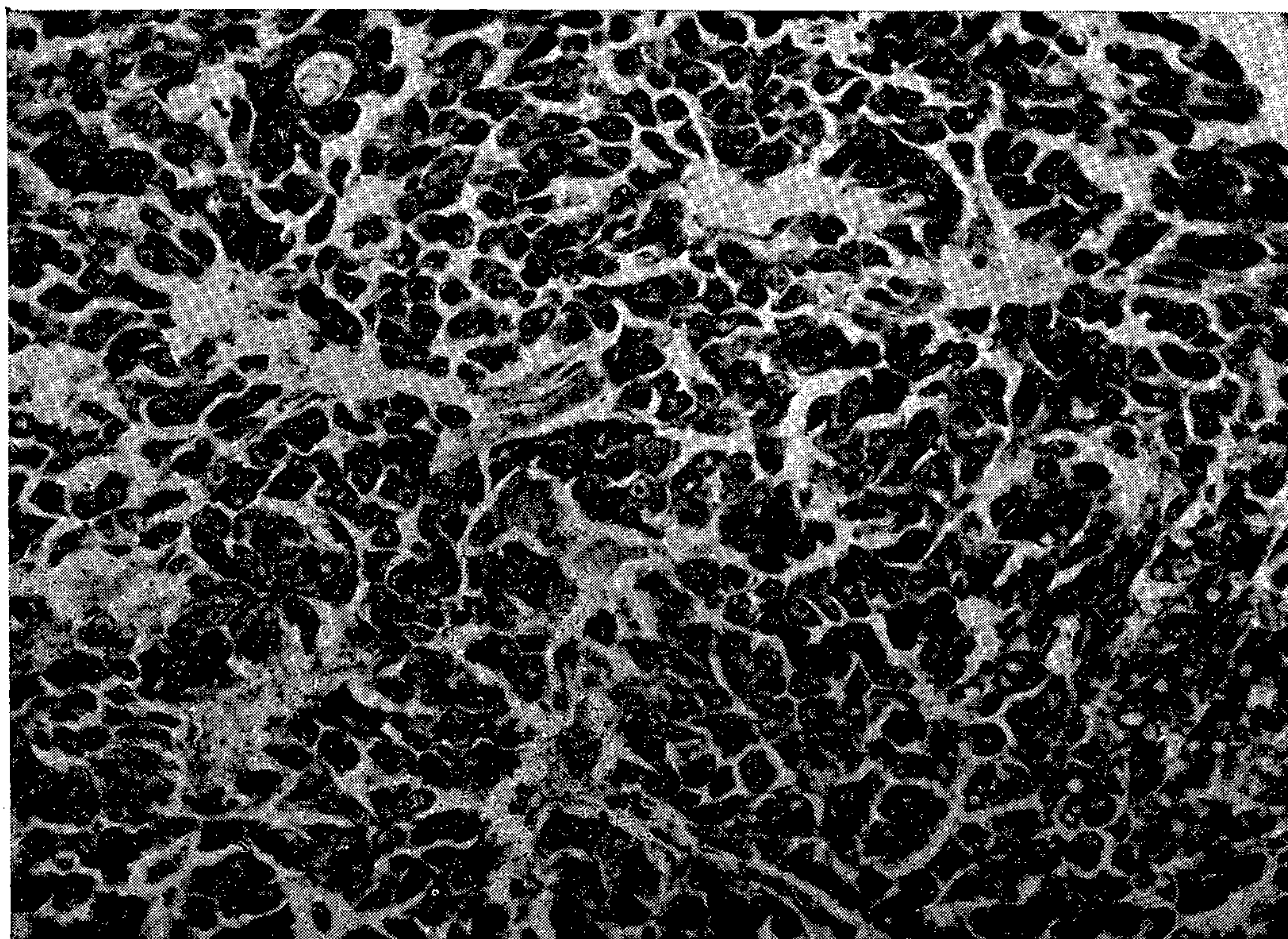
L'étude histologique et biologique des tumeurs épithéliales primitives du foie des Salmonidés fait conclure à leur malignité locale. Malgré l'envahissement et la destruction de l'organe dans lequel elles se développent, elles se comportent en cela pendant toute leur évolution comme les « cancers *in situ* » des Mammifères.

Les études classiques de Peyron et Thomas sur les tumeurs du revêtement branchial (1) et du corps thyroïde (2) des Salmonidés établissent leur malignité locale sans propagations ni métastases. Ce fait reconnu après de nombreuses observations semble ressortir également de l'étude histopathologique de neuf cas de tumeurs primitives du foie observées par nous chez les truites de divers élevages de France (3).

L'étude microscopique de ces tumeurs révèle constamment de multiples plages ou nodules de prolifération cellulaire, certains de ces nodules sont adénomateux alors que la plupart à architecture désorganisée, sont envahissants et de type trabéculaire, trabéculo-papillaire ou alvéolaire, jamais anaplasique avec parfois des arrangements en rosettes. Leurs cellules presque identiques aux cellules hépatiques normales, mais plus chromophiles, restent sans mitoses (sauf en un cas), ni anomalies, ni monstruosités (*fig.* 1). Il arrive qu'elles soient vacuolaires. Il ne s'agit pas là de mucus mais de stéatose. Au contact de ces formations, le parenchyme hépatique reste d'abord normal, presque toujours en continuité avec la tumeur, exceptionnellement comprimé ou limité par de la fibrose. Des travées fibreuses irrégulières isolent des îlots de cellules à la manière du stroma d'une tumeur épithéliale. On voit la formation de ce stroma par organisation fibreuse d'exsudats plasmatiques ou d'hémorragies interstitielles. Le centre de ces tumeurs, nécrosé et fibrineux, aboutit à des formations pseudo-kystiques, parfois très volumineuses, et contenant alors un liquide citrin. Leur coque fibreuse englobe des travées tumorales qui continuent leur prolifération. Toute trace de tissu hépatique normal a disparu dans les formes kystiques les plus importantes. La tumeur a alors totalement envahi et détruit le tissu hépatique.

La malignité de ces tumeurs parait d'emblée probable du fait de la désorganisation tissulaire, de la nécrose et de leur caractère envahissant et destructeur à l'intérieur du foie. Mais elle ne saurait être affirmée étant donné le caractère régulier, normal et, sauf en un cas, sans mitoses des cellules tumorales.

Un argument cependant doit être noté. A la périphérie d'une de ces tumeurs, celle pour laquelle la transformation kystique était presque totale et qui avait atteint le volume d'un « melon moyen » (*sic*), la présence de *propagations tumorales intravasculaires* et de coulées de cellules tumorales le long de pédicules vasculo-nerveux, englobant même des filets nerveux, est indiscutable. Cette observation est la seule de la série des neuf tumeurs, par ailleurs toutes identiques, pour laquelle nous ayons un argument *sans réplique de malignité.* Mais pour deux autres de ces tumeurs, un argument plus inattendu ressort de l'existence de *lacunes*



Tumeur primitive du foie de la truite *W.* 1782.
Coloration H. E. Safran. Oc. × 6, Ob. × 23, G × 250.
Filtre Wratten 15 (photographie de J. Grzelak).

sanguines, histologiquement évidentes et situées en plein parenchyme tumoral. Chez les Mammifères, c'est aussi un signe de malignité mais de tumeurs conjonctives et non épithéliales comme c'est le cas ici.

Ces constatations sur la malignité locale de ces tumeurs hépatiques primitives des truites sont pratiquement les mêmes que celles établies par Peyron et Thomas pour les tumeurs du revêtement branchial et pour celles du corps thyroïde; elles sont en accord avec ce qui est connu des autres tumeurs des poissons dans lesquelles toute métastase est une « éventualité exceptionnelle » (Peyron et Thomas) et n'existe qu'au niveau des branchies. Les caractères inhabituels de ces tumeurs conduisent à les considérer comme des « cancers authentiques » malgré l'absence pratique de métastase. Force est donc d'admettre que ces trois types de cancers

des poissons sont pendant toute leur évolution des « cancers *in situ* » qui, malgré leur malignité, restent inclus dans l'organe d'origine qu'ils finissent par détruire totalement.

La présence d'un système lymphatique chez les Salmonidés sans formations ganglionnaires il est vrai (4), empêche d'expliquer aisément par une cause lymphatique l'absence de métastase de leurs tumeurs malignes.

(*) Séance du 11 juillet 1960.
(1) A. Peyron et L. Thomas, *Bull. du cancer*, 10, 1929, p. 825.
(2) *Ibid.*, 19, 1930, p. 795.
(3) La biologie de ces tumeurs est relatée dans notre Note précédente (*Comptes rendus*, 251, 1960, p. 482).
(4) P. Grassé, *Traité de Zoologie*, 13, Masson, Paris, 1958, p. 1446.

La séance est levée à 15 h 30 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1960.

(*Suite*).

Biologie des eaux souterraines littorales et continentales, par CLAUDE DELAMARE-DEBOUTTEVILLE. Paris, Hermann, 1960; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Louis Fage).

Sur les sentiers de la science, par LOUIS DE BROGLIE, in *Les Savants et le Monde*. Paris, Albin Michel, 1960; 1 vol. 20 cm.

Die Rudimentation, von INGO KRUMBIEGEL. Stuttgart, Gustav Fischer Verlag, 1960; 1 vol. 23 cm.

Anniversaries in 1960 *of interest to physicists. Paul Villard*, 1860-1934, by E. SCOTT BARR, in The *American Journal of physics*. Vol. 28, n° 5, 1960; 1 tirage à part, 27 cm.

Homenaje a Alexander von Humboldt en el centenario de su muerte, in Revista de la *Universidad nacional de Cordoba*, segunda serie, año 1, n° 1, 1960. Cordoba, Academia nacional de ciencias; 1 fasc. 23 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Radiolyse des solutions aqueuses de plutonium*, par MONIQUE PAGÈS. Rapport C. E. A., n° 1420. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1960; 1 fasc. 27 cm.

La répartition des fonds sous-marins au large de Roscoff (*Finistère*), par GILBERT BOILLOT, in *Cahiers de biologie marine*, t. 1, 1960; 1 fasc. 26 cm (présenté par M. Jacques Bourcart).

Carte du précontinent sous-marin entre Antibes et Gênes, rédigée par JACQUES BOURCART, GINETTE ÉNARD, M. GENNESSEAUX, C. LALOU. Éditée par le Musée océanographique de Monaco, 1958; 1 pl. 115 × 76 cm.

Carte du précontinent sous-marin entre Marseille et Antibes, rédigée par JACQUES BOURCART, GINETTE ÉNARD, M. GENNESSEAUX, G. HOUOT. Éditée par le Musée océanographique de Monaco, 1958; 1 pl. 115 × 68 cm.

Carte topographique dressée d'après les sondages les plus récents à la latitude 40° (1re édition 1959), n° 3, par GINETTE ÉNARD, sous la direction de JACQUES BOURCART. Éditée par le Musée océanographique de Monaco; 1 pl. 150 × 112 cm.

Igy World data center A. Rockets and Satellites. Fifth six-monthly catalogue of data, 1 July 1957-31 December 1959. Washington, National Academy of Sciences, 1960; 1 fasc. 27,5 cm.

Der Gebirgsbau des Teutoburger Waldes zwischen Altenbeken und Detmold, von HANS STILLE. Thèse. Berlin A. W. Schade's Buchdruckeri, 1900; 1 fasc. 26 cm.

Zur Kenntnis der Kreidegräben östlich der Egge, von HANS STILLE, in *Jahr. der Königl. Preuss. Geologischen Landesanstalt und Bergakademie*, Bd. XXV, Heft 4, 1904, Berlin; 1 fasc. 25,5 cm.

Der geologische Bau des Weserberglandes und des Teutoburger Waldes, von HANS STILLE. Leipzig, 1909; 1 fasc. 26 cm.

Exkursion zwischen Detmold und den Externsteinen am 19' mai 1910, von HANS STILLE. Hannover; 1 fasc. 22 cm.

Führer zu einer viertägigen Exkursion in den Teutoburger Wald, von HANS STILLE. Hannover, Wilh. Riemschneider, 1914; 1 fasc. 22,5 cm.

Hebung und Faltung im Sogenannten Schollengebirge, von HANS STILLE, in *Zeits. der deuts. geologis. Gesells.* Bd 68, nº 12, 1916; 1 fasc. 22,5 cm.

Stammbaum der Gebirge und Vorländer, von HANS STILLE, in *Congreso geologico internacional*, XIVe Session 1926; 1 feuille 27 cm.

Beitrag zur Frage der saxonischen Zerrungen, von HANS STILLE. Göttingen, Aus den Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften, 1925; 1 fasc. 23 cm.

Bericht über die Exkursionen anschliessend an die Hauptversammlung in Goslar im August 1927, von A. BODE, R. BRINKMANN, FR. DAHLGRÜN, O. H. ERDMANNSDÖRFFER, G. FREBOLD, E. FULDA, W. SCHRIEL, HANS STILLE, J. WEIGELT, in *Zeits. der deuts. Geologis Gesells.*, Bd 79, nos 8-10, 1927; 1 fasc. 22 cm.

Zur Palaeogeographie des nordöstlichen Niedersachsens, von HANS STILLE, in *Fachgruppe IV* (*Geologie und Mineralogie*), nº 24, 1932; 1 fasc. 24 cm.

Antrittsrede des Hrn. Stille, in der *Preuss. Akad. der Wissensch.*, 28 Juni 1934; 1 feuille 26 cm.

Die Entwicklung des Amerikanischen Kordillerensgotems in Zeit und Raum, von HANS STILLE. Berlin, Verlag der Akademie der Wissenschaften, 1936; 1 fasc. 26 cm.

Das erste Jahrhundert des Geological Survey of Great Britain, von HANS STILLE, in *Zeits. der Gesellschaft für Erdkunde zu Berlin*, nos 5-6, 1938; 1 extrait 26 cm.

Ausseralpidische Tektonik, von HANS STILLE, in *Geologische Jahresberichte*, Bd 1, 1938; 1 extrait 24,5 cm.

Queratlantische Faltenverbindungen, von HANS STILLE. *Kordillerisch-atlantische Wechselbeziehungen*, von HANS STILLE, in *Geologis. Rundschau*, Bd. XXX, Heft 3-4, 1939; 2 extraits 23 cm.

Extraits de *Zeitsch. der deuts. Geologis. Gesells.* Bd 91, Heft 10, 1939 : *Sardische Faltung un den Ausdruck ophiolithisch*, von HANS STILLE. Bd 95, Heft 1-2, 1943 : *Tektonische Probleme : in der Neuen und der Alten Wilt*, von HANS STILLE. Bd 99, 1947 : *Uralte Anlagen in der Tektonik Europas*, von HANS STILLE. Bd 100, 1948 : *Die Kaledonische Faltung Mitteleuropas im Bilde der gesamteurapäischen*, von HANS STILLE; 4 extraits 25 cm.

Magmato-tektonische Verhältnisse Bulgariens in Lichte allgemeinerer Erfahrungen, von HANS STILLE. Sofia, Imprimerie de l'État, 1940; 1 fasc. 23 cm.

Wandlungen im Magmatismus unserer Erde, von HANS STILLE, in *Die Naturwissenschaften* 1940, Heft 21; 1 extrait 27 cm.

Klassensitzungen am 9. mai 1940. *Breitenparallele und diagonale Erdtektonik*, von HANS STILLE, in *Jahrbuch der Preuss. Akad. der Wissensch.*, 1940; 1 feuille 30 cm.

Geotektonische Gliederung der Erdgeschichte, von HANS STILLE. Berlin Verlag der Akademie der Wissenschaften, 1944; 1 fasc. 29,5 cm.

(*A suivre*).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er AOUT 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Le **Conseil national des recherches scientifiques de Rome** signale que le prix **Christophe Colomb**, de 5 000 000 de lires, sera décerné en 1960 à des travaux relatifs aux Communications spatiales et invite l'Académie à présenter, avant le 31 août, les suggestions qu'elle jugerait utiles.

M. **Joseph Pérez** adresse en hommage à l'Académie un Ouvrage de Jules Haag et Raymond Chaleat intitulé : *Problèmes de théorie générale des oscillations et de chronométrie*, dont il a écrit la *Préface*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Éphémérides nautiques pour l'an* 1961. Ouvrage publié par le Bureau des longitudes spécialement à l'usage des marins.

2° *Sociétés françaises productrices d'engrais complexes. Les méthodes d'analyse des engrais dans les pays du marché commun. Étude comparative du dosage du* P_2O_5.

3° Claude Bernard. *Leçons de pathologie expérimentale* (1871). Traduction en langue russe, par D. E. Joukov avec une introduction et des annotations de L. N. Karlik.

4° Académie des sciences de Bielorussie. Institut de Biologie. *Introducirovannye derev'ia i koustarniki v Bielorusskoï SSR* (*Acclimatation d'arbres et d'arbustes en Bielorussie*). Tome II.

5° Id. Institut de la construction et de l'architecture. E. F. Vinokourov. *Rastchety osnovaniï i fundamantov* (*Calcul de bases et de fondations*).

6° Id. Institut d'énergétique. M. G. Mourachko, P. D. Gatillo, P. A. Velikevitch, E. A. Voïtekhovskaja. *Vodnoenergetitcheskiï kadastr Bielorusskoï SSR* (*Cadastre hydroénergétique de Biélorussie*). Tome I et *Cartes*.

7° Académie des sciences de Lituanie. Institut de géologie et de géographie. *Monografitcheskaja Serija* I. B. I. Styro. *Voprosy iadernoï meteorologii* (*Questions of nuclear meteorology*).

8° Astronomitcheskiï Soviet AN SSSR. *O sostojanii chirotnyk issledovanii v nastojachtchee vremja i ikh rasvitii v boudouchtchem. Sbornik stateï* (*On the present state and the future of latitude investigations. Collection of papers*).

9° Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Kinetika i kataliz*. Tome I, n° 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

EMBRYOLOGIE. — *Rotation des œufs dans les oviductes et orientation de l'embryon dans l'œuf d'Orvet* (Anguis fragilis *L.*). Note (*)
de MM. **Albert Raynaud** et **Paul Ancel** [1].

Dans deux Communications antérieures [2], [3] nous avons apporté des données sur la position de l'embryon par rapport aux axes de l'œuf et à l'oviducte, chez l'Orvet. En vue de l'étude des facteurs responsables de cette orientation, nous avons effectué cette année, de nouvelles observations, que nous résumons ici. Elles ont trait aux points suivants.

1. *Rotation des œufs dans les oviductes.* — L'étude des œufs dans les oviductes, aux premiers stades de leur développement, nous a conduit à observer le phénomène suivant : un orvet gravide a subi une laparotomie, sous anesthésie à l'éther, le 3 juin; cette femelle avait de nombreux œufs, au stade du disque germinatif, dans ses oviductes; grâce à la présence de ce disque, il apparut immédiatement que les œufs tournaient dans les oviductes : le disque, bien visible à travers la paroi utérine, apparaissait d'un côté de l'oviducte, s'élevait, passait sous la ligne médio-ventrale (bande musculaire longitudinale) de l'oviducte, puis descendait et disparaissait sous l'autre bord de l'oviducte. La rotation était parfaitement régulière et continue, la durée d'un tour étant d'environ 5 mn. Pour l'observateur regardant les oviductes du côté ventral, l'œuf tournait de la gauche vers la droite. Et (bien que les oviductes soient, dans leur formation et leur structure générale, symétriques par rapport au plan sagittal médian de la mère), les œufs tournaient dans le même sens dans les deux oviductes. Ce sens de rotation est indiqué par la flèche, sur la figure A.

Cinq œufs de cette femelle ont été placés en culture *in vitro*, selon la technique de l'un de nous [4]; aucun d'eux ne s'est développé; les œufs restants ont été fixés et colorés *in toto*, au carmin au borax de Grenacher : les disques germinatifs, de forme ovale pour la plupart, et dont le grand axe était orienté parallèlement au grand axe de l'œuf, présentaient une surface unie, sans orifices, et sans trace de segmentation. L'examen histologique de l'un d'eux, permet de confirmer l'absence de segmentation (il s'agit vraisemblablement d'œufs non fécondés).

Cette observation directe de la rotation des œufs dans les oviductes a été complétée par l'examen d'une autre femelle laparotomisée, sous anesthésie à l'éther, le 20 juin : ici les œufs étaient encore au stade du disque germinatif, mais ce dernier était segmenté; les œufs tournaient dans les

oviductes dans le même sens que précédemment, mais très lentement; la durée d'un tour atteignant environ 1 h; il s'agissait manifestement ici, de la fin de la phase de rotation des œufs dans les oviductes.

2. *Forme et orientation du disque germinatif.* — L'examen des œufs de trois femelles, sacrifiées au mois de juin dernier, nous a permis de confirmer l'observation faite précédemment ([3]) : les disques germinatifs ont pour la plupart (80 % des cas, environ) une forme ovalaire et ont leur grand axe orienté parallèlement au grand axe de l'œuf.

3. *Orientation de l'embryon par rapport aux axes de l'œuf et par rapport à l'oviducte.* — L'étude des œufs de 10 orvets gravides capturés à Sannois en juin et juillet 1960 a donné les résultats suivants : Sur 100 œufs examinés, il y en avait 80 chez lesquels l'embryon était disposé dans un plan (presque

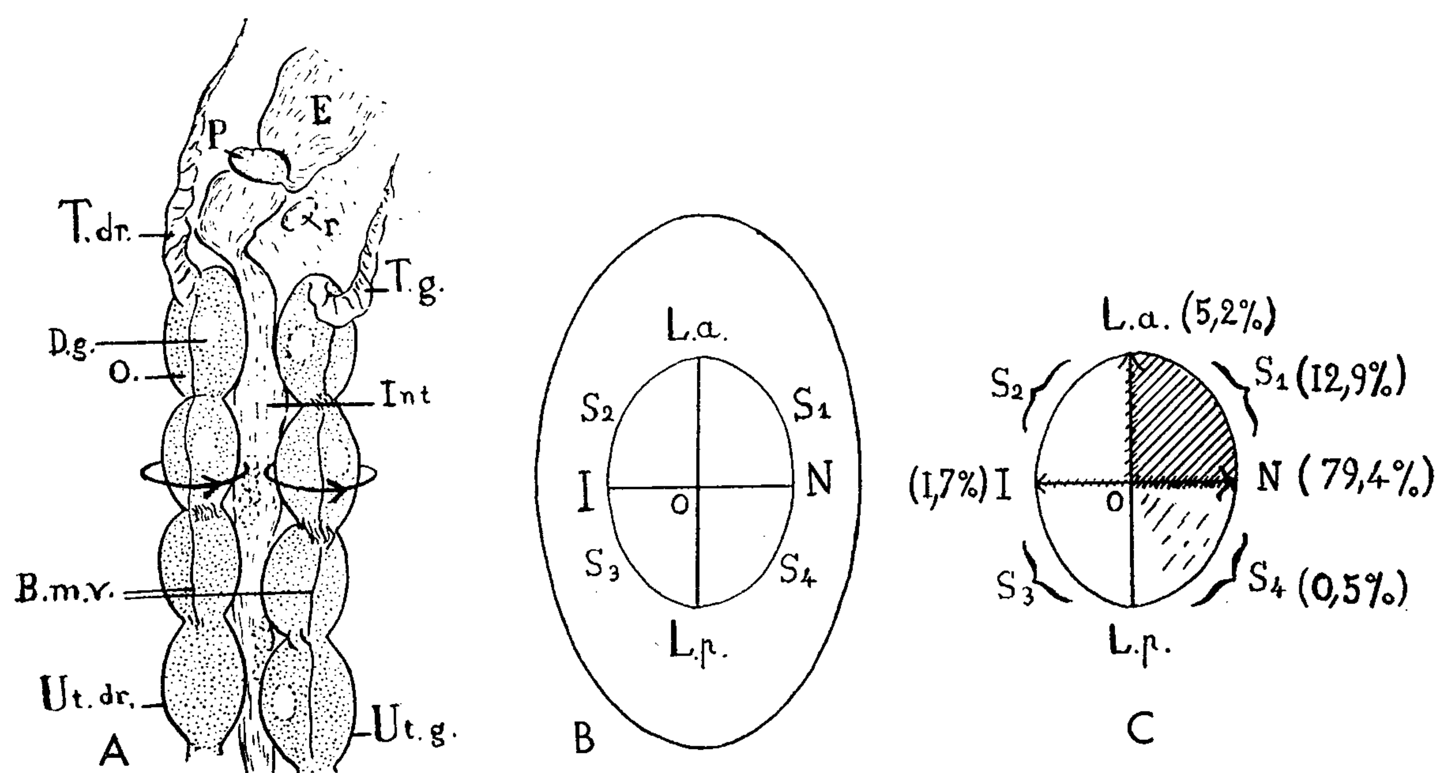


Fig. A. — Vue ventrale de la partie craniale des oviductes d'un Orvet en gestation; les œufs (O.) de forme ellipsoïdale, sont disposés les uns à la suite des autres dans l'utérus; le disque germinatif (D. g.) est bien visible à travers la paroi utérine sous forme d'une aire ovale blanchâtre qui tranche sur le fond jaune de l'œuf. Les œufs tournent dans chaque utérus dans le sens indiqué par la flèche. (B. m. v., bande musculaire longitudinale ventrale de l'oviducte; E, estomac; Int., intestin; P., pancréas; r., rate; T. dr. et T. g., tuba droite et gauche; Ut. dr. et Ut. g., utérus droit et gauche.)

Fig. B et C. — Représentation schématique des diverses positions que peut occuper l'embryon sur la face dorsale de l'œuf d'Orvet (le pôle cranial de l'œuf est situé vers le haut du dessin); en B, définition des divers secteurs de l'aire embryonnaire; en C, indication de la fréquence des diverses orientations rencontrées (les aires dans lesquelles peut être situé l'embryon sont hachurées).

toujours médian), perpendiculaire au grand axe de l'œuf et avait sa tête dirigée du côté droit de la mère (embryons en position normale, disposés suivant le vecteur ON de la figure C); dans cinq œufs, l'axe de l'embryon était parallèle au grand axe de l'œuf, la tête étant dirigée du côté cranial (orientation longitudinale antérieure); dans 14 œufs, l'axe embryonnaire était orienté obliquement par rapport au grand axe de l'œuf, la tête de l'embryon étant dirigée du côté droit de la mère (embryons placés dans

le secteur S_1, *fig.* C), (orientation oblique antérieure); dans un œuf enfin, l'embryon présentait une orientation oblique postérieure, la tête étant toujours dirigée du côté droit de la mère. Il est à noter que tous ces œufs avaient, au moment de l'examen, leur grand axe qui coïncidait avec l'axe longitudinal de l'oviducte. Si l'on totalise ces résultats avec ceux des deux données précédentes, on obtient alors la répartition résumée dans le tableau ci-dessous.

	Orientation de l'embryon.					
	Perpendiculaire au grand axe de l'œuf.		Suivant le grand axe de l'œuf (tête du côté cranial).	Obliquement par rapport au grand axe de l'œuf		
Nombre d'œufs examinés.	Position normale.	Position inversée.		tête du côté cranial et à droite.	tête du côté caudal et à droite.	Autres orientations.
170.......	135	3	9	22	1	0

La représentation sur l'œuf (*fig.* B et C) de cette répartition des diverses orientations observées, attire l'attention sur les faits suivants :

a. A l'exception d'un nombre restreint d'embryons disposés suivant O. I. (1,7 %) et des embryons orientés suivant O. L. a. (5,2 %) tous les autres embryons ont leur tête orientée dans les secteurs S_1 et S_4 (la tête n'a jamais été trouvée dans les secteurs S_2 et S_3. Le sens de rotation de l'œuf dans l'oviducte étant celui du vecteur ON, on peut dire que la presque totalité des embryons ont leur tête dirigée dans le sens de la rotation de l'œuf.

b. Neuf embryons ont leur axe disposé parallèlement au grand axe de l'œuf, leur tête étant dirigée du côté cranial. La position de ces embryons n'est pas quelconque dans les oviductes : trois d'entre eux proviennent d'œufs en situation craniale dans l'oviducte (œuf le plus haut placé dans l'oviducte), cinq d'entre eux appartiennent à des œufs qui étaient situés le plus caudalement dans l'oviducte (dernier œuf de l'oviducte). La plupart (mais non la totalité) des embryons à orientation oblique, proviennent aussi du premier ou du dernier œuf de l'oviducte. Cette orientation longitudinale est donc, dans la majorité des cas, liée à la position particulière de l'œuf (positions extrêmes) dans l'oviducte.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) Avec l'assistance technique de Mlle J. Defoort, du C. N. R. S.

(2) P. Ancel et A. Raynaud, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1086 et *erratum*, 248, p. 2671.

(3) P. Ancel et A. Raynauld, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 39.

(4) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1715 et 1813.

(*Institut Pasteur, Laboratoire de Sannois, Seine-et-Oise.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la presque convergence des suites.* Note (*) de M. **Pierre Billard**, présentée par M. Paul Montel.

1. *Définitions.* — Lorsqu'on considère une série numérique divergente,

$$(S) \sim \sum_{n=1}^{\infty} a_n$$

à termes non négatifs, tendant vers zéro avec $1/n$, une famille d'entiers naturels sera dite rare (S) si elle est finie ou sinon, si elle forme une suite n_1, n_2, ..., n_k, ... telle que

$$\sum_{k=1}^{\infty} a_{n_k} < \infty.$$

Une suite d'entiers naturels sera dite pleine (S) si et seulement si son complémentaire est rare (S).

L'union de deux suites rares (S) est rare (S), ainsi l'intersection de deux suites pleines (S) est pleine (S) et contient une infinité d'éléments.

Si l'on considère une suite réelle s_1, s_2, ..., s_n, ... on dit que cette suite est presque convergente (S) vers s si et seulement si l'on peut trouver une suite pleine (S) telle que, lorsque n tend vers l'infini en restant dans cette suite pleine, s_n converge au sens ordinaire vers s.

Le fait que deux suites pleines (S) se rencontrent suivant une suite pleine (S) montre que la suite s_n ne peut être presque convergente (S) que vers un seul nombre s.

2. Si f_n est une suite de fonctions réelles définies sur le segment $[a, b]$ de l'axe réel, convenons de dire que :

a. La suite f_n est presque convergente (S) presque partout si l'on peut trouver une suite pleine (S) telle que lorsque n varie dans cette suite, $f_n(x)$ converge au sens ordinaire en presque tout point x de $[a, b]$.

b. La suite f_n est presque partout convergente (S) si, en presque tout point (x) de $[a, b]$, on observe une presque convergence (S) de $f_n(x)$.

Le cas *a* entraîne visiblement *b*, mais la réciproque est inexacte.

Si f_n est la fonction caractéristique d'un intervalle de longueur $1/n$ sur le cercle trigonométrique, lorsque ces intervalles sont convenablement placés, la suite f_n diverge presque partout, et alors, on voit que la suite f_n est presque partout convergente $(S) \sim \sum_{n=1}^{\infty} 1/n$ mais n'est pas presque convergente (S) presque partout.

Désignons par (S') toute série du type précédent dont la suite a_n des termes décroît. On a les résultats suivants :

Théorème 1. — *Si la suite de fonctions réelles mesurables f_n, $n = 1, 2, \ldots$ définies sur le segment $[0, 1]$ converge en mesure vers la fonction mesurable f, il existe une série (S') fixe telle que la suite f_n soit presque partout presque convergente (S') vers f.*

Théorème 2. — *Si l'on suppose qu'on a une série (S) et une suite f_n de fonctions réelles mesurables définies sur le segment $[0, 1]$ qui soit presque partout convergente (S) vers une fonction f sur laquelle on ne fait aucune hypothèse, alors f est mesurable et, à condition de négliger une suite d'indices rare (S) convenable, f_n converge en mesure vers f.*

3. Voici quelques applications.

Théorème 3. — *Il est possible de former une suite réelle α_n, décroissante, tendant vers zéro avec $1/n$ et une série (S') telles que presque toutes les séries*

$$\sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon_n \alpha_n \qquad (\varepsilon_n = \pm 1)$$

soient presque convergentes (S') vers l'infini, dans le sens que $s_n = \sum_{p=1}^{n} \varepsilon_p \alpha_p$ est presque convergente (S') vers $+\infty$.

Théorème 4. — *Si la série trigonométrique lacunaire*

$$\sum_{k=1}^{\infty} (\alpha_{n_k} \cos n_k x + \beta_{n_k} \sin n_k x) \qquad \left(\frac{n_{k+1}}{n_k} > \lambda > 1\right)$$

vérifie la condition

$$\sum_{k=1}^{\infty} (\alpha_{n_k}^2 + \beta_{n_k}^2) = \infty$$

alors, quelle que soit la série (S) fixée, la série trigonométrique est presque partout non presque convergente (S).

Résultat analogue pour les séries de Rademacher.

Théorème 5. — *Si l'on considère les séries trigonométriques*

$$\frac{\alpha_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon_n (\alpha_n \cos nx + \beta_n \sin nx) \qquad (\varepsilon_n = \pm 1)$$

avec la condition $\sum_{n=1}^{\infty} (\alpha_n^2 + \beta_n^2) = \infty$, alors, quelle que soit la série (S) fixée, ces séries trigonométriques sont presque toutes, presque partout, non presque convergentes (S).

(*) Séance du 4 juillet 1960.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les espaces de Banach à base absolue, canoniquement équivalents à un dual d'espace de Banach.* Note (*) de M. **Yvan Singer**, présentée par M. Paul Montel.

On dit ([1]) qu'un espace de Banach E est *canoniquement équivalent à un dual d'espace de Banach,* s'il existe un sous-espace G du dual $E^\star$ de E, tel que l'application « canonique » φ de E dans le dual $G^\star$ de G, définie, pour chaque $x \in E$, par

$$[\varphi(x)](g) = g(x) \qquad \text{pour tout } g \in G,$$

soit une équivalence ([2]) de E sur $G^\star$ entier. C'est une généralisation de la notion d'espace réflexif [*voir* aussi ([3])].

Dans ([4]) R. C. James a caractérisé les espaces de Banach réflexifs à base absolue. Dans la présente Note nous nous proposons, plus généralement, de donner des caractérisations des espaces de Banach à base absolue, canoniquement équivalents à un dual d'espace de Banach, et d'en déduire quelques conséquences. Les démonstrations sont rapides et reposent sur des combinaisons de certains résultats de ([4]), ([5]), ([6]), ([7]) et ([8]).

Théorème. — *Soient* E *un espace de Banach à base absolue* $\{x_i\}$, *et* $G = [f_n]$ *le sous-espace de* $E^\star$ *engendré par les* f_n, *où* $f_i(x_j) = \delta_{ij}$. *Les conditions suivantes sont équivalentes :*

(*a*) E *est canoniquement équivalent au dual* $G^\star$ *de* G.

(*b*) E *est canoniquement équivalent à un dual d'espace de Banach.*

(*c*) E *est équivalent à un dual d'espace de Banach.*

(*d*) E *est isomorphe à un dual d'espace de Banach.*

(*e*) $\sup\limits_{1 \leq n < +\infty} \left\| \sum\limits_{i=1}^{n} a_i x_i \right\| < +\infty$ *entraîne que la série* $\sum\limits_{i=1}^{n} a_i x_i$ *est convergente.*

(*f*) E *ne contient aucun sous-espace isomorphe à* c_0.

(*g*) E *est faiblement complet.*

Démonstration. — Les implications $(a) \Rightarrow (b) \Rightarrow (c) \Rightarrow (d)$ sont évidentes.

Supposons qu'on ait (*d*) : soit E isomorphe au dual $B^\star$ d'un espace de Banach B. Comme $B^\star$ est séparable, il s'ensuit, en vertu de ([5]) et du fait que l'espace *m* est non séparable, que $B^\star$ ne contient aucun sous-espace isomorphe à c_0, d'où il résulte qu'on a (*f*).

L'implication $(f) \Rightarrow (e)$ est valable en vertu de ([4]), lemme 1.

Supposons qu'on ait (*e*). En vertu de ([6]), il existe alors une équivalence $\chi = \psi u v$ de E sur $G^\star$ entier, où ψ est le plongement canonique de E dans $E^{\star\star}$, *u* est l'équivalence canonique $\psi(E) \simeq E^{\star\star}/G^\perp$ induite par la décomposition en somme directe $E^{\star\star} = \psi(E) + G^\perp$ (où $G^\perp = \{\Phi \in E^{\star\star} \mid \Phi(g) = 0$ pour tout $g \in G\}$, et où *v* est l'équivalence canonique $E^{\star\star}/G^\perp \simeq G^\star$. En explicitant ces dernières équivalences, on voit que χ coïncide avec l'application canonique φ de E dans $G^\star$. On a donc (*a*).

Enfin, l'équivalence $(f) \Leftrightarrow (g)$ est démontrée dans (4) [*voir* aussi (7)].

Corollaire. — *L'espace* $L^1 = L^1([0, 1], \mu)$, *où* μ *est la mesure de Lebesgue, ne possède aucune base absolue.*

En effet, L^1 vérifie (g) et ne vérifie pas (c) (8); d'ailleurs, L^1 ne vérifie pas (d) (9). D'autre part, rappelons que le système de Haar est une base pour chaque $L^p (p \geq 1)$, et une base absolue pour chaque $L^p (p > 1)$.

Remarques. — 1° R. C. James a demandé (4) si, pour un espace E à base absolue, (d) entraîne (e), ou non; il a démontré, à ce propos, un résultat partiel [*voir* (4), théorème 3*b*]. Le théorème ci-dessus nous montre que *la réponse est toujours affirmative.*

2° S. Karlin a demandé (6) si l'hypothèse que B^* possède une base entraîne, ou non, que B possède une base. On peut tirer du théorème ci-dessus le résultat partiel suivant : *Si* $E = B^*$ *est un espace à base absolue* $\{x_i\}$, E *est canoniquement équivalent au dual d'un espace de Banach à base absolue.* En effet, $\{f_n\}$ est une base *absolue de* $G = [f_n]$ (10).

3° J. Dixmier a demandé (11) si, pour un espace de Banach E, (d) entraîne (c), ou non. La réponse est négative pour E égal à un isomorphe convenable de l'espace m (12); toutefois, *pour un espace* E *à base absolue, elle est affirmative,* en vertu du théorème ci-dessus. On peut se demander si elle reste affirmative pour tout espace E *séparable.*

4° Nous examinerons le cas où l'on remplace l'hypothèse « E est un espace à base absolue » par « E est un sous-espace d'un espace à base absolue ».

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) A. F. Ruston, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 53, 1957, p. 576-580.

(2) Nous utilisons les termes « équivalence » et « isomorphie » au sens de Banach, *Théorie des opérations linéaires*, Varsovie, 1932. Par « sous-espace » nous entendons « sous-espace vectoriel fortement fermé ».

(3) I. Singer, *Bull. Math. Soc. Sc. Math. Phys. R. P. R.*, 2 (50), 1958, p. 449-462.

(4) R. C. James, *Ann. Math.*, 52, 1950, p. 518-527.

(5) C. Bessaga et A. Pełczyński, *Studia Math.*, 17, 1958, p. 151-164, th. 4. Pour d'autres conditions équivalentes à (f) (en termes des propriétés des séries faiblement sommables), *voir* le théorème 5.

(6) S. Karlin, *Duke Math. J.*, 15, 1948, p. 971-985; *voir* le théorème 10 et la remarque faite après le théorème 11, ainsi que les démonstrations des théorèmes 10 et 9.

(7) C. Bessaga et A. Pełczyński, *Studia Math.*, 17, 1958, p. 165-174.

(8) M. Krein et D. Milmann, *Studia Math.*, 9, 1940, p. 133-138.

(9) J. Dieudonné, *Arch. der Math.*, 10, 1959, p. 151-152.

(10) L. A. Gourevitch, *Troudy Sem. Founk. Anal.*, 6, 1958, p. 42-43.

(11) J. Dixmier, *Duke Math. J.*, 15, 1948, p. 1057-1071.

(12) V. L. Klee Jr, *Rev. de Ciencias*, 52, 1950, p. 15-23.

ALGÈBRE. — *Sur une caractérisation abstraite des algèbres de Boole.* I. Note de M. **Michaïl Benado**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Caractérisation dans les termes de ma théorie générale des structures géométriques (= divisionnaires) des ensembles partiellement ordonnés.

1. Définitions. — 1.1. Je suppose ci-après la connaissance des résultats contenus dans ma précédente Note (1). Par *configuration* et par *ensemble partiellement ordonné* (2) (chap. I, § 1), j'entends une seule et même chose. Dans tout ce qui suit $\mathfrak{C}$ désigne une configuration quelconque par rapport à l'ordre partiel $\geqq$ ou $\leqq$.

1.2. Soient Υ une relation de *divisibilité* et Σ une relation de multiplicabilité définies dans $\mathfrak{C}$ (1), 2.1, et *non nécessairement* duales l'une de l'autre au sens de (1), 2.4. Je dirai que *$\mathfrak{C}$ est munie d'une structure géométrique* par rapport au couple (Υ, Σ) [pour abréger : d'une (Υ, Σ)-structure géométrique], lorsqu'il existe un quadruple d'éléments a, b, d, $m \in \mathfrak{C}$ (non nécessairement distincts deux à deux) tels que $d\Upsilon \{ a, b \}$ et $m\Sigma \{ a, b \}$.

Cette définition de la notion de structure géométrique [= divisionnaire dans (1)] est un peu plus large que celle que j'ai donnée dans (1), 2.5, axiome SD 1. Dans ce qui suit, je suppose toujours que $\mathfrak{C}$ est munie d'une structure géométrique [par rapport à quelque couple (Υ, Σ)].

1.3. Je dirai qu'une (Υ, Σ)-structure géométrique de $\mathfrak{C}$ est :

A. *Analytique*, lorsque pour tous les a, b, d, m, $x \in \mathfrak{C}$ tels que $d\Upsilon \{ a, b \}$, $m\Sigma \{ a, b \}$ et $d \geqq x \geqq m$, il existe des éléments a_1, $a' \in \mathfrak{C}$ tels que $d \geqq a_1 \Upsilon \{ a, x \}$ et $m \leqq a' \Sigma \{ a, x \}$. *L'unicité de l'élément a_1 (a') n'y est pas requise. Cf.* (1), 2.5, axiomes SD 2_1 et SD 2′.

B. *Fermée*, lorsque pour tous les a, a_1, a', b, d, $m \in \mathfrak{C}$ tels que $d\Upsilon \{ a, b \}$, $m\Sigma \{ a, b \}$ et $d \geqq a_1 \geqq a \geqq a' \geqq m$, on a les relations $d\Upsilon \{ ar, b \}$ et $m\Sigma \{ a', b \}$.

C. *A interpolation cartésienne*, lorsque pour tous les a, a_1, a', b, b_1, b', d, $m \in \mathfrak{C}$ tels que $d\Upsilon \{ a, b \}$, $m\Sigma \{ a, b \}$, $d \geqq a_1 \geqq a \geqq a' \geqq m$, $d \geqq b_1 \geqq b \geqq b' \geqq m$, $a_1 \Upsilon \{ a, b' \}$, $a' \Sigma \{ a, b_1 \}$, $b_1 \Upsilon \{ a', b \}$ et $b' \Sigma \{ a_1, b \}$, l'ensemble $(a_1/b') \cap (b_1/a')$ n'est pas vide. [Pour u, $v \in \mathfrak{C}$ tels que $u \geqq v$, je désigne par u/v le *quotient* de u par v, cela veut dire, comme à l'ordinaire (2) (chap. I, § 1), l'ensemble de tous les $x \in \mathfrak{C}$ tels que $u \geqq x \geqq v$.] *Cf.* ma Note (3), où l'interpolation cartésienne est définie dans les termes de la structure géométrique hausdorffienne (1), 2.2, Exemple 2.

D. *Relativement complémentée*, lorsque pour tous les a, u, $v \in \mathfrak{C}$ tels que $u \geqq a \geqq v$, il existe un $b \in \mathfrak{C}$ tel que $u\Upsilon \{ a, b \}$ et $v\Sigma \{ a, b \}$.

E. *Complémentée*, lorsque $\mathfrak{C}$ a un *premier* élément O et un *dernier* élément I (donc $O \leqq a \leqq I$, pour chaque $a \in \mathfrak{C}$, et lorsque pour chaque $a \in \mathfrak{C}$ il existe un $a^\star \in \mathfrak{C}$ tel que $I\Upsilon \{ a, a^\star \}$ et $O\Sigma \{ a, a^\star \}$.

F. *Naturelle*, lorsque pour tous les a, $b \in \mathfrak{T}$ tels que $a \geqq b$, on a $a \Upsilon \{ a, b \}$ et $b \Sigma \{ a, b \}$.

Je fais remarquer ici que la structure géométrique *discrète* (¹), 2.5.1 de n'importe quelle configuration est toujours analytique, fermée, relativement complémentée et naturelle; au cas où $\mathfrak{T}$ a un O et un I, elle est aussi complémentée.

1.4. Je dirai qu'une (Υ, Σ)-structure géométrique de $\mathfrak{T}$ est :

A. *Modulaire au sens de M. Alexander Kurosch* ou *$\mathcal{K}$-modulaire*, lorsque pour tous les a, b, b', d, $m \in \mathfrak{T}$ tels que $d\Upsilon \{ a, b \}$, $d\Upsilon \{ a, b' \}$, $m\Sigma \{ a, b \}$, $m\Sigma \{ a, b' \}$ et $b \geqq b'$, on a l'égalité $b = b'$.

B. *Modulaire au sens de M. Öystein Ore* ou *$\mathcal{O}$-modulaire*, lorsque pour tous les a, a_1, b, b', d, $m \in \mathfrak{T}$ tels que $d\Upsilon \{ a, b \}$, $m\Sigma \{ a, b \}$, $a_1 \in d/a$ et $b' \in b/m$, la relation $a_1 \Upsilon \{a, b'\}$ équivaut à la relation $b' \Sigma \{a_1, b\}$.

C. *Modulaire au sens de M. Morgan Ward* ou *$\mathcal{W}$-modulaire*, lorsque pour tous les a, b, d, $m \in \mathfrak{T}$ tels que $d\Upsilon \{ a, b \}$ et $m\Sigma \{ a, b \}$, on a les isomorphismes au sens de l'ordre partiel (²) (chap. I, § 3) que voici : $d/a \overset{\leftrightarrow}{\leftrightarrow} b/m$ et $d/b \overset{\leftrightarrow}{\leftrightarrow} a/m$.

1.5. Je dirai qu'une (Υ, Σ)-structure géométrique de $\mathfrak{T}$ est :

A. *$\mathcal{G}$-distributive*, lorsque pour tous les a, b, b', d, $m \in \mathfrak{T}$ tels que $d\Upsilon \{ a, b \}$, $d\Upsilon \{ a, b' \}$, $m\Sigma \{ a, b \}$ et $m\Sigma \{ a, b' \}$, on a l'égalité $b = b'$.

B. *$\mathcal{G}'$-distributive*, lorsque pour tous les a, b, b', d, d', m, $m' \in \mathfrak{T}$ tels que $d\Upsilon \{ a, b \}$, $d'\Upsilon \{ a, b' \}$, $m\Sigma \{ a, b \}$, $m'\Sigma \{ a, b' \}$, $d \geqq d'$ et $m \geqq m'$, on a aussi l'inégalité $b \geqq b'$.

C. *Cartésienne*, lorsque pour tous les a, b, d, $m \in \mathfrak{T}$ tels que $d\Upsilon \{ a, b \}$ et $m\Sigma \{ a, b \}$, on a les isomorphismes au sens de l'ordre partiel que voici : $(d/a) \times (d/b) \overset{\leftrightarrow}{\leftrightarrow} d/m \overset{\leftrightarrow}{\leftrightarrow} (a/m) \times (b/m)$, où x désigne, comme à l'ordinaire, le produit cartésien. *Cf.* aussi (³), la notion d'ensemble partiellement ordonné cartésien.

(¹) M. Benado, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2265.
(²) G. Birkhoff, *Lattice Theory*, revised edition, New-York, 1948.
(³) M. Benado, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 863. (Le renvoi bibliographique de cette Note est à rapporter à ma première Note sur le même sujet, *ibid.*, p. 2553.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Une généralisation de l'espérance mathématique conditionnelle qui se présente dans la théorie statistique de la turbulence.* Note (*) de M. **Gian-Carlo Rota**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Dans l'étude du passage des équations de Navier-Stokes aux équations de Reynolds pour les vitesses $u_j(x_1, x_2, x_3, t)$ d'un fluide visqueux ([1]) et ses moyennes $\bar{u}_j$, on fait usage de l'identité

$$(*)\ \mathrm{R}(fg) = \mathrm{R}f\mathrm{R}g + \mathrm{R}\{(f - \mathrm{R}f)(g - \mathrm{R}g)\}$$

qui constitue l'*axiome stochastique des moyennes*. Ici R est un opérateur linéaire dans une algèbre de fonctions dont f et g sont des éléments. Pour les vitesses u_j on a $\bar{u}_j = \mathrm{R}\,u_j$. On a démontré ([2]) que cette identité est suffisante pour que le passage des équations de Navier-Stokes aux équations de Reynolds soit rigoureux. L'opérateur linéaire R est appelé un *endomorphisme de Reynolds*.

Dans cette Note *nous donnons toutes les formes analytiques possibles des endomorphismes de Reynolds*, en supposant que les vitesses u_j dans les équations de Navier-Stokes soient des *fonctions aléatoires*, c'est-à-dire qu'elles dépendent mesurablement d'une variable s qui parcourt un espace de probabilité $(\mathrm{S}, \Sigma, \mu)$: $u_j = u_j(x_1, x_2, x_3, t, s)$. Comme les moyennes de Reynolds doivent commuter avec les dérivations relatives aux variables x et t, nous sommes amené à considérer le cas où de tels opérateurs de Reynolds opèrent exclusivement sur la variable s. Par suite, nous sommes amené à *étudier les endomorphismes des Reynolds dans l'espace des variables aléatoires.*

Supposons donc que dans l'identité (*) f et g soient des fonctions mesurables (= variables aléatoires) essentiellement bornées définies dans $(\mathrm{S}, \Sigma, \mu)$ et prenant des valeurs réelles arbitraires, et que R est un opérateur linéaire dans l'espace vectoriel formé par ces fonctions.

Dans l'étude des moyennes de Reynolds on a fait des hypothèses supplémentaires à l'identité (*), de nature physique : telles sont la positivité ($\mathrm{R}f \geqq 0$ si $f \geqq 0$), l'identité $\int_{\mathrm{S}} \mathrm{R}f = \int_{\mathrm{S}} f$ (conservation de l'espérance mathématique) et $\mathrm{R}\,e = e$, où e est la fonction identiquement égale à 1. On peut démontrer que ces propriétés ont pour conséquence que l'opérateur R peut être étendu à toutes les variables aléatoires à carré intégrable et à valeurs complexes, et que R soit un opérateur *normal* dans cet espace.

Par suite, *nous supposons* maintenant seulement *que l'opérateur de Reynolds* R *est un opérateur linéaire borné (partout défini) de l'espace*

$L_2(S, \Sigma, \mu)$ *dans lui-même, qui satisfait à l'axiome stochastique des moyennes pour* f *et* g *bornées, et qui est un opérateur normal dans cet espace de Hilbert.*

On peut alors démontrer qu'*il n'y a que deux types de tels endomorphismes de Reynolds*, et que *tout endomorphisme de Reynolds satisfaisant à ces conditions est composé* — dans le sens que nous allons définir — *de ces deux types seuls.*

Premier type. — Si $R^2 = R$, alors (*) et la normalité de R donnent l'identité plus simple $R(f R g) = R f R g$. Les seuls opérateurs normaux satisfaisant à ces conditions sont les *espérances mathématiques conditionnelles* relatives à des sous-corps arbitraires du corps borélien Σ.

Deuxième type. — Ce type donne une *nouvelle classe d'opérateurs, qui généralisent l'espérance mathématique conditionnelle.* Soit φ_t $(t > 0)$ un semi-groupe non trivial de transformations de l'ensemble S conservant la mesure, c'est-à-dire $\mu(\varphi_t(E)) = \mu(E)$ pour tout ensemble Borélien E et pour tout $t < 0$. On a la loi de semi-groupe $\varphi_t(\varphi_s(E)) = \varphi_{t+s}(E)$ pour t, $s > 0$. Soit $U^t f(s) = f(\varphi_t(s))$. On sait que les opérateurs linéaires U^t forment un semi-groupe d'opérateurs unitaires dans l'espace de Hilbert. Soit $\log U$ le *générateur infinitésimal* de ce semi-groupe. Alors *l'opérateur linéaire défini par la formule*

$$R = (I - i \log U)^{-1},$$

où I est l'opérateur identité, *est un endomorphisme de Reynolds.*

On a le théorème de décomposition suivant :

THÉORÈME. — *Soit* R *un endomorphisme de Reynolds qui est un opérateur linéaire normal dans l'espace de Hilbert* $L_2(S, \Sigma, \mu)$ *des variables aléatoires à carré sommable. Alors il y a une décomposition unique de l'ensemble* S *dans trois sous-ensembles disjoints* $S_0 + S_1 + S_2 = S$ *telle que chacun des trois sous-espaces* $L_2(S_i)$, $(i = 0, 1, 2)$ *soit un sous-espace invariant de* R *et que :*

(*a*) *La restriction de* R *à* $L_2(S_0)$ *est l'opérateur zéro;*

(*b*) *La restriction de* R *à* $L_2(S_1)$ *est un opérateur de Reynolds du premier type, c'est-à-dire une espérance mathématique conditionnelle;*

(*c*) *La restriction* R_2 *de* R *à* $L_2(S_2)$ *est un opérateur de la forme* $R_2 = R_1 R_0$, *où* R_1 *est du deuxième type de* R_0 *est du premier type.*

Dans la démonstration, on définit S_0 comme le complément de la réunion des supports des éléments de l'image $R(L_2(S, \Sigma, \mu))$. On définit S_1 comme le plus grand sous-ensemble de $S - S_0$ tel que la restriction de R à l'intersection de $L_2(S_1)$ avec l'image de R soit l'opérateur identité. Soit enfin $S_2 = S - S_0 - S_1$. On définit R_0 comme la projection orthogonale de l'espace sur l'adhérence de l'intersection de $L_2(S_2)$ avec l'image de R. On définit R_1 comme la restriction de R à l'adhérence de l'intersection de $L_2(S_2)$ avec l'image de R.

Les opérateurs de Reynolds du deuxième type constituent une généralisation de l'espérance mathématique conditionnelle, dont la signification probabiliste reste à étudier. Son apparition naturelle dans l'étude des solutions aléatoires des équations de Navier-Stokes indique que cette généralisation n'est pas sans intérêt.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) Ce problème a été posé et étudié à plusieurs reprises par J. Kampé de Fériet, depuis 1934 : *Voir* ses Mémoires dans *Annales de la Société Scientifique de Bruxelles*, 63, 1949, p. 156 et *Congrès international des Mathématiciens*, Amsterdam, 3, 1954, p. 237, où l'on trouvera les références bibliographiques.

(2) *Voir* M.-L. Dubreil-Jacotin, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2887.

(3) Pour les notations et les définitions des termes, *voir* Dunford-Schwartz, *Linear Operators*, I, Interscience, New York, 1959.

(4) *Voir* G.-C. Rota, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2791 et 2831.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les structures presque tangentes.* Note (*) de MM. **R. S. Clark** et **M. R. Bruckheimer**, transmise par M. Joseph Pérès.

Définition d'une structure presque tangente; tenseur associé à cette structure. Relations entre les composantes du tenseur correspondant de Nijenhuis. Caractérisation d'une connexion de structure et résultats pour l'invariant de Chern et le tenseur de Nijenhuis. Structures orthogonales subordonnées et métriques spéciales.

1. Soit M une variété différentiable de dimension $2n$. Une G-structure sur M telle que le groupe G est l'ensemble de toutes les matrices de la forme

$$\begin{bmatrix} A & 0 \\ B & A \end{bmatrix} \qquad [A \in GL(n, R)]$$

sera appelée *une structure presque tangente*. Si M est la variété des vecteurs tangents à une variété M′, elle admet une structure presque tangente intégrable.

Notons par H (M, G) l'espace des repères adaptés à cette G-structure. Sur une variété presque tangente nous pouvons définir un tenseur différentiable **J** du type (1, 1) par ses composantes

$$J = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ I_n & 0 \end{bmatrix}$$

relativement à un repère adapté quelconque de la structure. Ce tenseur **J** est un opérateur linéaire de rang n sur l'espace tangent au point m de M tel que $\mathbf{J}^2 = 0$.

Inversement, l'existence d'un tel tenseur **J** sur une variété M quelconque suffit pour déterminer sur M une structure presque tangente. Soit K (m) la matrice de ses composantes pour un repère différentiable $(\theta : U)$ dans un voisinage U d'un point m de M. Au point m, l'équation $K x = 0$, $x \in R^{2n}$, a un ensemble linéairement indépendant de solutions $x_1, \ldots, x_n$. Si $e_1, \ldots, e_{2n}$ est la base naturelle pour R^{2n}, nous pouvons trouver une base nouvelle $x_1, \ldots, x_n, e_1, \ldots, e_n$ (en permutant entre eux les e_i en cas de nécessité). De plus, $e_1, \ldots, e_n, K e_1, \ldots, K e_n$ sont linéairement indépendants au point m. Par conséquent, ils sont linéairement indépendants dans un voisinage V de m et la matrice X, avec ces vecteurs en colonnes, est régulière et dépend différentiablement de V. **J** a les composantes J relativement au repère mobile $(\theta X : V)$. Nous avons démontré le

Théorème 1. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'une variété différentiable* M *de dimension* $2n$ *admette une structure presque tangente est qu'elle admet un tenseur différentiable* **J** *du type* (1, 1) *de rang* n *et tel que* $\mathbf{J}^2 = 0$.

2. Étant donné un tenseur différentiable du type (1, 1) sur M, Nijenhuis [1] a défini sur M une 2-forme vectorielle contravariante. Soit M une variété presque tangente et soit K^i_j les composantes du tenseur **J** pour un repère mobile quelconque. Les composantes du tenseur correspondant de Nijenhuis sont

$$N^i_{jk} = \frac{1}{4}\{K^h_k(D_j K^i_h - D_h K^i_j) - K^h_j(D_k K^i_h - D_h K^i_k)\},$$

en notant par D la dérivation covariante par rapport à une connexion linéaire quelconque sans torsion. Pour un repère quelconque

$$K^h_k N^i_{jh} + K^h_j N^i_{kh} = 0, \qquad K^i_h N^h_{jk} + K^h_j N^i_{hk} = 0.$$

Par rapport à un repère adapté à la structure, ces équations impliquent que

$$N^a_{b+n,\,c+n} = N^{a+n}_{b+n,\,c+n} = N^a_{b+n,\,c} = 0, \qquad N^a_{bc} = -N^{a+n}_{b+n,\,c} \qquad (a, b, c = 1, \ldots n).$$

Il résulte que *sur une variété quelconque de dimension deux, le tenseur de Nijenhuis associé à une structure presque tangente est nul.*

3. On appelle connexion de structure une connexion sur H (M, G). Énonçons le

Théorème 2. — *Une condition nécessaire et suffisante pour qu'une connexion linéaire soit une connexion d'une structure presque tangente est que le tenseur associé* **J** *soit à dérivée covariante nulle.*

Si M admet une G-structure quelconque et si $\sum$ est le tenseur de torsion d'une connexion de structure, alors les coefficients $t\sum$ de $\sum$ pour un repère adapté quelconque sont à valeurs dans l'espace $P = R^{2n} \otimes \overset{2}{\wedge} R^{2n}$. Considérant le sous-espace des éléments de la forme

$$(A^i_{k\alpha}\xi^\alpha_j - A^i_{j\alpha}\xi^\alpha_k)\, e^{jk}_i,$$

où e^{jk}_i est la base naturelle de P, A_α est une base de l'algèbre de Lie de G, et les nombres réels ξ^α_j sont arbitraires. Soit Z un espace complémentaire et β la projection naturelle de P sur Z. Bernard [2] a démontré que $\beta(t\sum) = \mathbf{C}$ est un tenseur sur H à valeurs dans Z qui est indépendant du choix de connexion. Il est l'invariant de Chern [3] associé à la G-structure. De plus [2] pour qu'une 2-forme vectorielle contravariante quelconque $\sum$ sur M soit le tenseur de torsion d'une connexion de structure, il faut et il suffit que $\beta(t\sum) = \mathbf{C}$.

Pour une structure presque tangente, nous pouvons démontrer que $\beta\,(t\,\mathbf{N}) = 0$. De plus, pour que l'invariant de Chern soit nul, il faut et il suffit que le tenseur de Nijenhuis soit nul. Nous en déduisons le

THÉORÈME 3. — *Pour qu'une variété douée d'une structure presque tangente admette une connexion de structure sans torsion, il faut et il suffit que le tenseur de Nijenhuis soit nul.*

Dans le cas d'une structure presque complexe ou presque produit, il existe un espace complémentaire Z invariant par

$$\mathcal{R}(g) = g \otimes \overset{2}{\wedge} g \qquad (g \in G),$$

et il existe (²) donc une connexion de structure dont le tenseur de torsion est l'invariant de Chern. Pour une structure presque tangente il n'existe pas un tel sous-espace invariant Z.

4. Une structure presque tangente quelconque admet toujours une structure orthogonale subordonnée. Une telle structure définit une métrique riemannienne *spéciale* sur M. Énonçons le

THÉORÈME 4. — *Soit* M *une variété à une structure presque tangente. Pour que la métrique riemannienne* $\mathbf{S}$ *soit spéciale, il faut et il suffit que*

$$\mathbf{HJ} + \mathbf{JH} = \mathbf{I},$$

où $\mathbf{H} = \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{SJ})'$ *et* $\mathbf{I}$ *est la transformation identique des vecteurs tangents de* M.

Puisqu'une structure presque tangente admet toujours une structure orthogonale subordonnée, elle admet des n-distributions complémentaires. Il en résulte qu'aucune sphère n'admet une structure presque tangente.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(¹) A. NIJENHUIS, *Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wetensch.*, 54, 1951, p. 200-212.

(²) D. BERNARD, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1546.

(³) S. S. CHERN, *Pseudogroupes continus infinis* (*Coll. géom. diff.*, Strasbourg, 1953, p. 119).

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Sur les courbes et mouvements de Lissajous non linéaires.* Note (*) de M. **Jean Valat**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous étudions les courbes algébriques et non algébriques du mouvement dont les coordonnées paramétriques x et y sont données par des fonctions elliptiques.

1. Nous nous limitons aux systèmes $x'' = X(x, y)$; $y'' = Y(x, y)$ d'une Note précédente [1], où X et Y sont des polynomes en x et y à coefficients constants du troisième degré au plus.

2. Le cas d'un système totalement découplé tout en restant non linéaire, généralise les mouvements de Lissajous. En se ramenant par divers moyens aux fonctions de Weierstrass ou de Jacobi, ou bien par une étude directe dans les plans de phase (x, u), (y, v), il est possible de déterminer les coefficients pour obtenir des mouvements (x, y) bornés, les seuls acceptables physiquement. Comme ceux de Lissajous, ces mouvements se divisent (pratiquement) en deux grandes classes : les mouvements algébriques fermés et les mouvements non algébriques quasi denses dans le domaine borné.

3. Nous étudions le mouvement découplé suivant :

$$x'' + \alpha x + \gamma x^3 = 0,$$
$$y'' + \beta y + \delta y^3 = 0.$$

Les différents mouvements possibles (dans une dimension) ont déjà été indiqués dans une ancienne Note [2] sur la recherche des solutions périodiques des équations non linéaires à coefficients crénelés. La solution de principe (par exemple en x) s'écrit

$$x = \sqrt{2M}\sqrt{\frac{1+m_x}{\alpha}}\,\mathrm{sn}\left\{\sqrt{\frac{\alpha}{1+m_x}}\,t;\ m_x\right\}$$

avec

$$x'^2 + \alpha x^2 + \frac{\gamma}{2}x^4 = 2M, \qquad (1+m_x)^2 + m_x\left(\frac{\alpha^2}{\gamma M}\right) = 0.$$

Il existe quatre cas principaux de mouvement stable :

(*a*) $\alpha > 0; \quad \gamma > 0;$

(*b*) $\alpha > 0; \quad \gamma < 0; \quad 0 < 2M < -\frac{\alpha^2}{2\gamma};$

(*c*) $\alpha < 0; \quad \gamma > 0; \quad 2M > 0;$

(*d*) $\alpha < 0; \quad \gamma > 0; \quad 2M < 0;$

où la solution effective prend les formes sn/dn; sn; sn/dn; dn; d'un certain argument et d'un certain paramètre μ $(0 < \mu < 1)$ qui ne sont plus nécessairement ceux de la solution de principe. Il y a donc 16 combinaisons (x_i, y_j) de mouvements bornés.

4. Nous recherchons les mouvements algébriques. Pour les combinaisons diagonales $i = j$, les fonctions sont de même forme. Les conditions $\mu_{xi} = \mu_{yi}$ (celle-ci nous mène à $m_x = m_y$) et ρ_{ii} = rapport des arguments $= k_1/k_2$ = nombre commensurable, nous fournissent des fonctions x_i, y_i liées algébriquement. Pour les 12 autres combinaisons $(i \neq j)$, les fonctions n'ont plus la même forme et leurs périodes fondamentales semblent devoir être différentes car : $\operatorname{sn}(\theta + 4k + 2ik') = \operatorname{sn}\theta$; $\operatorname{dn}(\theta + 2k + 4ik') = \operatorname{dn}\theta$; $\operatorname{sn}/\operatorname{dn}(\theta + 4k + 4ik') = \operatorname{dn}\theta$, mais leurs carrés possèdent, par contre, les mêmes périodes fondamentales $(2k + 2ik')$. Par suite les conditions $\mu_{xi} = \mu_{yj}$ et $\rho_{ij} = k_1/k_2$ nous fournissent encore les courbes algébriques cherchées. La condition $\mu_{xi} = \mu_{yj}$ nous mène toutefois à des conditions moins simples que précédemment $(i = j)$. Suivant les cas nous obtenons $m_x m_y = 1$; $m_x + m_y = 1$; $m_x + m_y = m_x m_y$; $m_x m_y = m_x - 1$; $m_x m_y = m_y - 1$. Ces dernières relations peuvent se retrouver plus rapidement et sans expliciter x et y en considérant l'invariant modulaire absolu J de Félix Klein. En effet

$$J = \frac{(g_2)^3}{(g_2)^3 - 27(g_3)^2} = 1 + \frac{(2-m)^2(1-2m)^2(1+m)^2}{27m^2(1-m)^2}.$$

Par suite si m est solution de cette équation, $1 - m$; $m/(1-m)$; $1/m$; $1/(1-m)$; $(1-m)/m$ sont aussi solutions. Seuls les cas diagonaux nous donnent immédiatement des conditions simples :

$$\alpha^2 \delta N = \beta^2 \gamma M, \qquad k_1\sqrt{|\alpha|} = k_2\sqrt{|\beta|}$$

qui généralisent celles de Lissajous. Les cas non diagonaux mènent à des calculs moins simples.

5. Nous étudions maintenant le cas le plus général : $\mu_{xi} \neq \mu_{yj}$; $\rho_{ij} \neq k_1/k_2$. Le point (x, y) de la trajectoire passe, en général, une infinité de fois aussi près qu'on veut de tout point $P(x_1, y_1)$ intérieur au domaine borné permis au mouvement.

En effet, a, b, c, d étant des entiers, (ϖ_x, ϖ'_x), (ϖ_y, ϖ'_y) étant les périodes fondamentales de $x = X\{u = Ut; \mu_x\}$ et $y = Y\{v = Vt - t_0; \mu_y\}$ posons $V = \rho U = (\rho_1 + i\rho_2)U$ et donnons-nous des arguments complexes $u = u_1$, $v = v_1$, fixés de sorte que $x_1 = X\{u_1; \mu_x\}$; $y_1 = Y\{v_1; \mu_y\}$. Prenons alors pour argument du mouvement en x : $u = Ut + a(\varpi_x) + b(i\varpi'_x)$. Par suite nous avons $x = x_1$, quels que soient a et b et la différence $y - y_1$ sera aussi faible que nous le voulons si nous pouvons rendre la différence $D = D_1 + iD_2 = \rho u - t_0 - v_1$ aussi voisine que nous le voulons de $\{c(\varpi_y) + d(i\varpi'_y)\}$. En posant alors

$$-\rho u_1 + t_0 + v_1 = A(\varpi_y) + B(i\varpi'_y).$$

Nous obtenons

$$D_1 = \left\{\rho_1 a\left(\frac{\varpi_x}{\varpi_y}\right) - \rho_2 b\left(\frac{\varpi'_x}{\varpi_y}\right) - c - A\right\}\varpi_y,$$

$$D_2 = \left\{\rho_1 b\left(\frac{\varpi'_x}{\varpi'_y}\right) + \rho_2 a\left(\frac{\varpi_x}{\varpi'_y}\right) - d - B\right\}\varpi'_y.$$

Or, pour les mouvements bornés auxquels nous nous sommes ramenés, U et V sont réels, et $0 < \mu_x$; $\mu_y < 1$. Donc ρ est réel, $\rho_2 = 0$, $\rho = \rho_1$ et, de plus, $B = 0$. La différence D_2 peut donc toujours être annulée par $b = d = 0$ que la quantité $\rho\,(\varpi'_x/\varpi'_y)$ soit commensurable ou non. Nous sommes donc ramenés au problème de Lissajous : trouver deux entiers a et c tels que $D = a\,\{\,\rho\,(\varpi_x/\varpi_y)\,\} - c - A$ puisse être rendue aussi petite qu'on veut.

Physiquement nous aurons donc deux sortes de mouvements :

α. Les mouvements fermés, périodiques et algébriques.

β. Les mouvements non algébriques, non fermés, couvrant d'une manière quasi dense tout le domaine borné.

Exceptionnellement, il peut exister un mouvement non algébrique quasi dense, mais pouvant passer effectivement par un point donné à l'avance dans le domaine borné.

Ces questions sont en relation avec le théorème $M^{0 \cdots 0}$ de Staeckel et les théories ergodiques (3).

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) J. VALAT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 198.

(2) J. VALAT, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1961.

(3) MERCIER, *Principes de Dynamique analytique*, Gauthier-Villars, Paris.

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Sur le problème de la réponse photoélastique d'un matériau viscoélastique en régime dynamique.* Note (*) de M. **Alexis Lagarde**, présentée par M. Robert Mazet.

Nous avons étudié dans une Note précédente (1) la réponse forcée en vibrations longitudinales d'une éprouvette dont l'une des extrémités est encastrée, l'autre soumise à une excitation harmonique $X = f_0 \cos \Omega t$ (contrainte). Avec les notations définies dans la Note précitée, rappelons l'expression du déplacement $u(x, t)$, pour le fondamental, au voisinage de la résonance

$$(1) \quad \begin{cases} u(x, t) = u_m \cos(\Omega t - \psi_1) \quad \text{avec} \quad u_m = A_1 \sin \frac{\beta_1}{l} x, \\ A_1 = \dfrac{4 f_0 \beta_1 \sin\beta_1}{l(2\beta_1 + \sin 2\beta_1)} \dfrac{1}{[(\rho\Omega^2 - E' k_1^2)^2 + \mu^2 k_1^4 \Omega^2]^{\frac{1}{2}}} \quad \text{et} \quad \operatorname{tg}\psi_1 = \dfrac{\mu k_1^2 \Omega}{E' k^2 - \rho\Omega^2}. \end{cases}$$

La contrainte a alors pour expression

$$(2) \quad \begin{cases} \sigma(x, t) = \sigma_m \cos(\Omega t - \Phi) \\ \text{avec} \\ \sigma_m = A_1 \dfrac{\beta_1}{l} \cos \dfrac{\beta_1 x}{l} [E'^2 + \mu^2 \Omega^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad \operatorname{tg}\Phi = \dfrac{\mu\rho\Omega^3}{\Omega^2[\mu^2 k_1^2 - \rho E'] + E'^2 k_1^2}. \end{cases}$$

L'étude photoélastique s'effectue en lumière rectiligne comme il est dit dans (2), l'intensité lumineuse transmise $I(x, \Omega, f_0, t)$ étant captée le long de l'axe de l'éprouvette. Le dépouillement des enregistrements de $I(x, \Omega, f_0, t)$, en un point x donné, à la résonance ou au voisinage conduit, en fonction de f_0, à une loi de la forme $\bar{I} = I_m \sin^2 [\xi G(x, \Omega) f_0 + H_r(x)]$ pour les extrémums I_1 et I_2 définis dans (2) et f_0 assez grand. Par convention, $\xi = +1$ pour I_1, $\xi = -1$ pour I_2, I_1 correspond à la plus grande valeur absolue de arc $\sin\sqrt{\bar{I}/I_m}$, $G(x, \Omega)$ et $H_r(x)$ sont positifs. Pour x, f_0, Ω donnés, l'enregistrement de $I(x, \Omega, f_0, t)$ coïncide avec la courbe

$$I(x, \Omega, f_0, t) = I_m \sin^2[G(x, \Omega) f_0 \cos(\Omega t - \gamma_1) + H_r(x)]$$

calculée en fonction de t à partir des valeurs expérimentales $G(x, \Omega) f_0$ et $H_r(x)$, γ_1 étant à déterminer. De plus, la comparaison des enregistrements simultanés de $I(x, \Omega, f_0, t)$ et $u(l, t)$ montre que

$$I(x, \Omega, f_0, t) = I_m \sin^2[G(x, \Omega) f_0 \cos(\Omega t - \gamma) + \varphi_r(x)]$$

avec γ voisin de ψ_1 et $|\varphi_r(x)| = H_r(x)$, le signe de $\varphi_r(x)$ étant aisément choisi.

D'autre part, les valeurs de $G(x, \Omega) f_0$ sont proportionnelles aux amplitudes des contraintes aussi bien qu'à celle des déformations calculées. On est conduit aux deux hypothèses extrêmes suivantes :

a. la réponse photoélastique est en phase avec la contrainte; par suite $G(x, \Omega) f_0 \equiv K\sigma_m$ et $\gamma \equiv \Phi$ avec $K = \pi ce/\lambda$ [notations définies dans ([2]), la constante photoélastique a été déterminée dans ([1])];

b. la réponse photoélastique est en phase avec la déformation; par suite $G(x, \Omega)) f_0 \equiv K'\varepsilon_m$ avec $\varepsilon_m = A_1 f_0 (\beta_1/l) \cos(\beta_1/l)\, x$, K' constante; d'autre part $\gamma \equiv \psi_1$.

Il est donc important de déterminer γ avec précision.

Lemme. — *Pour la courbe* C_1 *définie dans le plan* (X, I) *par* $X = f_0 \cos \Omega t$ *et* $I = I_m \sin^2 [G(x, \Omega) f_0 \cos(\Omega t - \gamma) + \varphi_r(x)]$, *les extrémums* I_1 *et* I_2 *de* I *se trouvent sur l'axe* $X = 0$ *si et seulement si* $\gamma = \pi/2$.

Cette courbe particulière caractérise ce que nous appellerons la résonance de phase photoélastique. Désignons par T_{ψ_1}, T_Φ et $T^\star$ les périodes de l'excitation pour lesquelles ψ_1, Φ, γ prennent respectivement la valeur $\pi/2$.

D'après (1) et (2) nous avons

$$T_{\psi_1} - T_\Phi \simeq 2 T_{\psi_1} \theta^2 \qquad (\theta : \text{angle d'amortissement}). \tag{3}$$

Propriété 1. — *La réponse photoélastique est en phase avec la contrainte à la résonance de phase photoélastique si, et seulement si,* $T_{\psi_1} - T^\star = T_{\psi_1} - T_\Phi$.

Propriété 2. — *La réponse photoélastique est en phase avec la déformation à la résonance de phase photoélastique si, et seulement si,* $T_{\psi_1} - T^\star = 0$.

Un autre critère permet d'opter éventuellement entre les deux hypothèses, non seulement à la résonance de phase photoélastique, mais encore au voisinage de celle-ci.

Considérons dans le plan (U, I) la courbe C_2 définie par $U = u(l, t)$, $I = I_m \sin^2 [G(x, \Omega) f_0 \cos(\Omega t - \gamma) + \varphi_r(x)]$. Les propriétés suivantes sont immédiates :

Propriété 3. — *La réponse photoélastique est en phase avec la déformation si, et seulement si,* C_2 *est coupée au plus en un point par toute droite* $U = \text{Cte}$.

Propriété 4. — *La réponse photoélastique est en phase avec la contrainte si, et seulement si, il existe une droite* $U = U_1$ *coupant* C_2 *en deux points* I_3 *et* I_4 *et si ces deux points vérifient :*

$$\arcsin \sqrt{\frac{I_3}{I_m}} - \arcsin \sqrt{\frac{I_4}{I_m}} = 2 G(x, \Omega) f_0 \sqrt{1 - \frac{U_1^2}{U_m^2}} \sin \alpha,$$

avec $\alpha = \Phi - \psi_1$, $\operatorname{tg} \alpha = \mu\Omega/E' \simeq 2\theta$, $U_m = A_1 \sin B_1$.

Avant d'exposer la méthode expérimentale, nous ferons les remarques suivantes :

1° Les courbes de résonance de phase $\psi_1(\Omega)$ et $\Phi(\Omega)$ définies d'après (1) et (2) ont sensiblement même pente à la résonance de phase.

2° La fonction $I = I_m \sin^2 [G(x, \Omega) f_0 \cos(\Omega t - \gamma) + \varphi_r(x)]$ admet relativement à $\Omega t - \gamma$ un développement en série de Fourier dont les coefficients sont facilement calculables à partir des valeurs $G(x, \Omega) f_0$ et $\varphi_r(x)$. Cette décomposition, qui dans le cas de l'expérience se réduit pratiquement aux premiers harmoniques, permet de s'assurer que le signal $I(x, \Omega, f_0, t)$ n'est pas déformé, mais seulement retardé, par la chaîne d'appareils électroniques.

Ces deux remarques justifient la méthode expérimentale qui consiste à capter et à amplifier $I(x, \Omega, f_0, t)$ et $u(l, t)$ avec des appareils identiques n'introduisant qu'un même retard [$u(l, t)$ capté à l'aide du dispositif décrit dans (1)].

L'expérience a été réalisée avec deux sortes d'araldite et du CR 39. Les angles d'amortissement étaient à 3 % près : pour les araldites 10^{-2} et $2{,}5.10^{-2}$, pour le CR 39, $2{,}4.10^{-2}$. Nous avons constaté que $T_{\psi_1} = T^*$. D'autre part, la courbe C_2 est coupée au plus en un point par toute droite U = Cte quelles que soient l'amplitude et la pulsation de l'excitation.

Il s'ensuit, d'après les propriétés 2 et 3, que, dans le cadre de notre schématisation, *la réponse photoélastique de ces matériaux en régime dynamique suit la déformation et non la contrainte.* Ce résultat a été entrevu par Sutton (3) mais n'avait pas encore, à notre connaissance, été mis en évidence.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2796.

(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 969.

(3) G. W. SUTTON, *A photoelastic study of strain waves caused by cavitation* (*J. O. Appl. Mech.*, septembre 1957).

RELATIVITÉ. — *Sur la quantification du champ électromagnétique libre en Relativité restreinte.* Note (*) de M. **Alphonse Capella**, transmise par M. Joseph Pérès.

Les invariants du champ sont exprimés directement en fonction des opérateurs de création et annihilation de « photons réels ». On obtient ainsi pour l'énergie une forme définie positive sans faire appel à la condition de Lorentz et sans utiliser les potentiels. Le vecteur spin apparaît colinéaire à la direction de propagation.

1. Soit V_4 l'espace-temps de la Relativité restreinte qu'on suppose rapporté à des repères orthonormés $\vec{e}_\alpha$. Le vecteur impulsion-énergie s'exprime à partir du tenseur de Maxwell $\tau^{\alpha\beta}$ par

$$(1.1)\qquad P^\mu = \int d\sigma_\rho \tau^{\rho\mu} = \int d\sigma_\rho \left(\frac{1}{4} g^{\rho\mu} F_{\alpha\beta} F^{\alpha\beta} - F^\rho{}_\alpha F^{\mu\alpha}\right),$$

où $d\sigma_\rho = u_\rho d\sigma$ avec $\vec{u}^2 = 1$. $\tau^{\rho\mu}$ étant à divergence nulle, P^μ est un invariant. Le tenseur $F_{\alpha\beta}$ peut s'écrire comme transformée de Fourier sur le cône, compte tenu des équations du vide [1]

$$(1.2)\qquad F_{\alpha\beta}(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{A=1}^{2} \int_{C^+} \left[a(A, \vec{l}) e^{i\vec{l}.\vec{x}} - a(A, -\vec{l}) e^{-i\vec{l}.\vec{x}}\right](l_\alpha n_\beta^{(A)} - l_\beta n_\beta^{(A)}) \, d\Omega(\vec{l}),$$

où C^+ est la nappe positive du cône isotrope C, $\vec{l}$ un vecteur isotrope, $d\Omega(\vec{l}) = (dl^1 \wedge dl^2 \wedge dl^3)/l^0$ l'élément de volume invariant de C, les $\vec{n}^{(A)}$ deux vecteurs du 3-plan tangent à C le long de $\vec{l}$, normés à -1 et normaux à $\vec{l}$ et les $a(A, \vec{l})$ deux scalaires. Prenons le repère formé par $\vec{e}_0 = \vec{u}$, $\vec{e}_A = \vec{n}^{(A)}$ et $\vec{e}_3 = k\vec{l} - \vec{u}\,(k = 1/l^\alpha u_\alpha)$. Par substitution de (1.2) dans (1.1) il vient après un calcul classique

$$(1.3)\qquad P^\mu = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^{2} \int_{C^+} l^\mu \left[a(A, \vec{l}) a(A, -\vec{l}) + a(A, -\vec{l}) a(A, \vec{l})\right] d\Omega(\vec{l}).$$

Cette expression est manifestement covariante. On obtient pour l'énergie P^0 une forme définie sans avoir recours à la condition de Lorentz ce qui n'est pas le cas avec les techniques habituelles.

En procédant à la quantification du champ, les $a(A, \vec{l})$ et $a(A, -\vec{l})$ sont substitués par des opérateurs de l'espace de Hilbert complexe qui vérifient les conditions de crochet [2]

$$(1.4)\qquad \left[a^*(A, \vec{l}), a(A, \vec{l}')\right] = \delta_{AB} \delta_\Omega(\vec{l}, \vec{l}'),$$

tous les autres crochets étant nuls. Ces relations conduisent à des relations de commutation pour les $F_{\alpha\beta}$ compatibles avec les équations du champ [1], [3].

Elles peuvent être aussi tirées de (1.3) par la méthode de Sokolov et sont donc en accord avec le principe de correspondance. D'après (1.4) il vient pour (1.3) écrit en termes de produit normaux d'opérateurs

$$(1.5) \qquad P^{\mu} = \sum_{A=1}^{2} \int_{C+} l^{\mu} a(A, \vec{l}) a^{*}(A, \vec{l}) \, d\Omega(\vec{l})$$

qui est l'expression classique. Les opérateurs a et a^{*} s'y trouvent directement normalisés.

2. Le tenseur d'impulsion-énergie canonique $t_{\mu\nu}$ s'exprime à partir du champ et des potentiels φ_{α}, par

$$t_{\mu\nu} = \frac{1}{4} g_{\mu\nu} F_{\alpha\beta} F^{\alpha\beta} - F_{\mu\alpha} \partial_{\nu} \varphi^{\alpha}.$$

Il vient pour le tenseur de Maxwell $\tau_{\mu\nu}$, compte tenu des équations du vide

$$(2.1) \qquad \tau_{\mu\nu} = t_{\mu\nu} + \partial_{\alpha} (F_{\mu}{}^{\alpha} \varphi_{\nu})$$

d'après (2.1) on a pour le moment angulaire total densitaire

$$M^{\mu\nu,\rho} = x^{\mu} \tau^{\rho\nu} - x^{\nu} \tau^{\rho\mu} = x^{\mu} t^{\rho\nu} - x t^{\nu\rho\mu} + S^{\mu\nu,\rho} + \text{divergence},$$

où

$$(2.2) \qquad S^{\mu\nu,\rho} = F^{\mu\rho} \varphi^{\nu} - F^{\nu\rho} \varphi^{\mu}.$$

Comme il est bien connu, le premier terme correspond au moment angulaire orbital densitaire et $S^{\mu\nu,\rho}$ à la densité de spin. Le terme en divergence disparaît après intégration. D'après la symétrie de $\tau_{\mu\nu}$ le tenseur moment angulaire total est un invariant. Il n'en est pas ainsi en général pour les tenseurs moment angulaire orbital et spin. Nous verrons pourtant qu'ils le sont pour un choix particulier des potentiels φ_{μ}. Les φ_{μ} peuvent s'écrire comme les transformées de Fourier sur le cône ([3])

$$(2.3) \qquad \varphi_{\mu}(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{3}} \sum_{A=1}^{2} \int_{C+} \left[a(A, \vec{l}) e^{-i\vec{l}.\vec{x}} + a^{*}(A, \vec{l}) e^{-i\vec{l}.\vec{x}} \right] n_{\mu}^{(A)} \, d\Omega(\vec{l}).$$

En prenant le rotationnel de cette expression on a bien (1.2). D'après (2.2) et (2.3) on a pour le tenseur spin

$$(2.4) \qquad S_{\mu\nu} = \int d\sigma_{\rho} S_{\mu\nu}^{\rho} = \int d\sigma_{\rho} (\varphi_{\mu} \partial^{\rho} \varphi_{\nu} - \varphi_{\nu} \partial^{\rho} \varphi_{\mu}),$$

où $d\sigma_{\rho} = u_{\rho} \, d\sigma(\vec{u}^{2} = 1)$. En effet : on peut utiliser la transformation

$$\vec{n}^{(A)} \rightarrow \vec{n}^{(A)} + c^{(A)} \vec{l}$$

afin que $u^{\rho} n_{\rho}^{(A)} = 0$. L'intégrand du dernier membre étant à divergence nulle, $S_{\mu\nu}$ est un invariant. Prenons le même repère qu'auparavant. Par substitution de (2.3) dans (2.4) et en tenant compte de (1.4) il vient pour le tenseur spin écrit en termes de produits normaux d'opérateurs

$$(2.5) \qquad S_{12} = i \int_{C+} \left[a(1, \vec{l}) a^{*}(2, \vec{l}) - a(2, \vec{l}) a^{*}(1, \vec{l}) \right] d\Omega(\vec{l})$$

les autres composantes étant toutes nulles. Le vecteur spin associé à un certain $\vec{u}$ est défini, pour tout repère tel que $\vec{e}_0 = \vec{u}$ comme le vecteur de composantes $s_1 = s_{23}$, $s_2 = s_{31}$, $s_3 = s_{12}$, $l_0 = 0$. D'après (2.5) « il est colinéaire au vecteur projection d'espace du vecteur $\vec{l}$ relatif au même $\vec{u}$ ».

On peut diagonaliser (2.5) en posant

$$(2.6)\qquad a(1, \vec{l}) = \frac{b(1, \vec{l}) + b(2, \vec{l})}{\sqrt{2}}, \qquad a(2, \vec{l}) = \frac{i[b(1, \vec{l}) - b(2, \vec{l})]}{\sqrt{2}}.$$

Il en résulte pour (2.5)

$$(2.7)\qquad s_3 = \int_{C+} [b(1, \vec{l})b^*(1, \vec{l}) - b(2, \vec{l})b^*(2, \vec{l})]\, d\Omega(\vec{l}).$$

Les expressions (2.7) et (2.5) (dont la forme n'est pas modifiée après la substitution (2.6)) permettent d'interpréter les produits $b(A, \vec{l})\, b^*(A, \vec{l})$ comme le nombre de photons d'impulsion l^i, énergie l^0, masse nulle et vecteur spin de module 1, parallèles (A = 1) ou antiparallèles (A = 2) à la direction de propagation ([4]). En plus les considérations habituelles sur les valeurs moyennes de (2.7) et (1.5) permettent d'interpréter les $b(A, \vec{l})$ et $b^*(A, \vec{l})$ comme les opérateurs de création et annihilation respectivement d'un photon d'impulsion l^i, énergie l^0, masse nulle et vecteur spin de module 1 parallèle (A = 1) ou antiparallèle (A = 2) à la direction de propagation ([4]).

Ces considérations seront utilisées ultérieurement dans l'optique de ([3]).

(1) A. Lichnerowicz, *Ann. di Matem.*, 50, 1960, p. 1-96.

(2) D'après l'hermiticité de F on a $a(A, -\vec{l}) = -a^*(A, \vec{l})$ où * désigne le passage à l'opérateur adjoint. δ_Ω mesure de Dirac sur le cône.

(3) A. Capella, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2140.

(4) ou le contraire, si l'on change l'orientation du repère

RELATIVITÉ. — *Sur la dynamique analytique du point en Relativité restreinte.* Note (*) de M. **Pham Mau Quan**, transmise par M. Joseph Pérès.

Nouvelles équations du mouvement d'un point en présence d'un champ de forces dérivant d'un potentiel scalaire. Équations de la dynamique analytique du point sous forme invariante, la mieux adaptée à l'étude et à l'extension relativiste des propriétés du mouvement.

1. L'espace-temps V_4 est l'espace-temps de Minkowski rapporté à des coordonnées curvilignes x^α. Soit $ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha dx^\beta$ sa métrique. Soit D un domaine de V_4 où règne un champ de forces Φ^α. On se propose d'établir les équations de la dynamique analytique du point dans le cas où le champ Φ^α dérive d'un potentiel scalaire U (exemple : champ newtonien).

Si $dx^\alpha/ds = u^\alpha$ est le vecteur vitesse unitaire, $\nabla u^\alpha/ds = \gamma^\alpha$ est le vecteur accélération. La loi fondamentale de la dynamique relativiste du point s'écrit

$$\varkappa \frac{\nabla u^\alpha}{ds} = \Phi^\alpha, \tag{1.1}$$

où $\varkappa$ est un coefficient scalaire ayant les dimensions d'une énergie. De la définition du vecteur vitesse unitaire, il vient $u_\alpha(\nabla u^\alpha/ds) = 0$, par conséquent $\Phi^\alpha u_\alpha = 0$. On doit prendre la composante orthogonale à $\vec{u}$ du vecteur $\overrightarrow{\text{grad}}\, U$ pour définir la force, soit

$$\Phi^\alpha = -\partial_\rho U (g^{\rho\alpha} - u^\rho u^\alpha) \qquad \left(\partial_\rho = \frac{\partial}{\partial x^\rho}\right). \tag{1.2}$$

D'autre part pour rendre compte de l'énergie totale du point, somme de son énergie propre E et de son énergie potentielle — U, on est conduit à prendre $\varkappa = E - U$. L'énergie propre E du point est une constante.

Les équations du mouvement du point considéré s'écrivent alors

$$(E - U) \frac{\nabla u^\alpha}{ds} = -\partial_\rho U (g^{\rho\alpha} - u^\rho u^\alpha) \tag{1.3}$$

ou sous la forme équivalente

$$\frac{dx^\alpha}{ds} = u^\alpha, \qquad \frac{\nabla}{ds}[(E - U) u_\alpha] + \partial_\alpha U = 0. \tag{1.4}$$

2. On peut écrire les équations du mouvement (1.4) sous la forme lagrangienne

$$\frac{dx^\alpha}{ds} = \dot{x}^\alpha, \qquad \frac{d}{ds}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}^\alpha} - \frac{\partial L}{\partial x^\alpha} = 0, \tag{2.1}$$

où $L = (E - U)\sqrt{g_{\alpha\beta}\dot{x}^\alpha \dot{x}^\beta}$. La fonction L apparaît comme une fonction positivement homogène de degré 1 par rapport aux $\dot{x}^\alpha$. Il en résulte que les trajectoires du point peuvent être obtenues comme extrémales pour des variations

à extrémités fixes de l'intégrale

$$(2.2)\qquad S=\int_{x_0}^{x_1} L\,du=\int_{x_0}^{x_1}(E-U)\sqrt{g_{\alpha\beta}\dot{x}^\alpha\dot{x}^\beta}\,du \qquad \left(\dot{x}^\alpha=\frac{dx^\alpha}{du}\right),$$

où u est un paramètre arbitraire.

En vertu de l'homogénéité de L, les trajectoires sont définies intrinsèquement sur V_4. L'intégrale précédente se met d'ailleurs sous la forme

$$(2.3)\qquad S=\int_{x_0}^{x_1}(E-U)\sqrt{g_{\alpha\beta}\,dx^\alpha\,dx^\beta}.$$

Cette propriété prend la forme généralisée du principe d'action maupertuisienne. Et l'on peut interpréter les trajectoires du point comme des géodésiques de l'espace-temps muni de la métrique riemannienne $d\sigma^2=(E-U)^2g_{\alpha\beta}\,dx^\alpha\,dx^\beta$ conforme à la métrique de Minkowski. On ne s'intéressera qu'à des trajectoires orientées dans le temps et on les orientera convenablement.

En particulier, supposons que l'espace-temps admette un groupe connexe d'isométries globales à trajectoires orientées dans le temps, ne laissant invariant aucun point de V_4 et laissant invariante la fonction potentielle U. En choisissant les coordonnées de manière que les trajectoires du groupe soient les lignes de coordonnées x^0, on a $\partial_0 U=0$. La première équation de Lagrange (2.1) donne l'intégrale première

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}^0}=\text{Cte},\qquad \text{soit}\quad (E-U)u_0=h.$$

Cette propriété généralise un résultat classique bien connu. Par projection des trajectoires sur l'espace-quotient V_3 défini par la relation d'équivalence du groupe d'isométries, on obtient alors l'énoncé du principe de Maupertuis classique aux corrections relativistes près.

3. Définissons les variables π_α conjuguées de $\dot{x}^\alpha$ par

$$(3.1)\qquad \pi_\alpha=\frac{\partial L}{\partial \dot{x}^\alpha}=(E-U)\frac{g_{\alpha\beta}\dot{x}^\beta}{\sqrt{g_{\alpha\beta}\dot{x}^\alpha\dot{x}^\beta}}=(E-U)u_\alpha$$

et considérons la fonction hamiltonienne H définie par

$$H=\frac{\partial L}{\partial \dot{x}^\alpha}\dot{x}^\alpha-L=\pi_\alpha\dot{x}^\alpha-L,$$

où les $\dot{x}^\alpha$ doivent être exprimées en fonction des π_α par les relations (3.1). En prenant s comme paramètre, on peut donner à H l'expression

$$(3.2)\qquad H=\pm\sqrt{g^{\alpha\beta}\pi_\alpha\pi_\beta}-(E-U).$$

La fonction H se trouve bien définie sur l'espace fibré des directions tangentes à V_4. Son choix semble être adapté à l'étude de divers problèmes en dynamique analytique relativiste du point. En particulier, si l'on considère les équations

$$(3.3)\qquad \frac{dx^\alpha}{ds}=\frac{\partial H}{\partial \pi_\alpha},\qquad \frac{d\pi_\alpha}{ds}=-\frac{\partial H}{\partial x^\alpha},$$

on démontre aisément que sous la condition nécessaire et suffisante

$$(3.4) \qquad H = \pm\sqrt{g^{\alpha\beta}\,\pi_\alpha\pi_\beta} - (E - U) = 0,$$

ces équations constituent le système des équations canoniques du mouvement.

4. L'intégrale d'action (2.2) peut s'écrire avec les nouvelles variables

$$(4.1) \qquad S = \int_{x_0}^{x_1} \pi_\alpha\, dx^\alpha - H\, ds,$$

où dx^α est tel que $dx^\alpha = u^\alpha\, ds$. Un calcul classique ([1]) donne

$$(4.2) \qquad \delta S = [\pi_\alpha\,\delta x^\alpha - H\,\delta s]_0^1 + \int_{x_0}^{x_1} \delta\pi_\alpha\, dx^\alpha - d\pi_\alpha\,\delta x^\alpha + dH\,\delta s - \delta H\, ds.$$

L'intégrale est nulle pour les équations du mouvement et l'on obtient la variation $\delta S = [\pi_\alpha\,\delta x^\alpha - H\,\delta s]_0^1$ de l'action quand on passe d'une trajectoire à la trajectoire voisine. On en déduit l'existence d'un invariant intégral relatif pour le système des équations du mouvement (3.3). Comme tout mouvement satisfait à la condition $H = 0$, cet invariant intégral se réduit à

$$(4.3) \qquad I = \int_C \pi_\alpha\,\delta x^\alpha,$$

où C désigne une courbe fermée quelconque de l'espace des états (x^α, π_α).

D'après (4.1) S est une fonction des extrémités x_0^α et x_1^β de la trajectoire. Donnons-nous une courbe fermée C_0 quelconque considérée comme fixe. Considérons le tube de trajectoires s'appuyant sur C_0 et sur ce tube une courbe C variable tout en restant homotope à C_0. S apparaît comme une fonction de x^α et de quatre constantes $a^\beta = x_0^\beta$ telle que $\partial_\alpha S = \pi_\alpha$. Comme $H(\pi_\alpha, x^\beta) = 0$ pour les équations du mouvement, on en déduit que la fonction S doit satisfaire à l'équation aux dérivées partielles

$$H(\partial_\alpha S, x^\beta) = 0.$$

Elle s'écrit explicitement, en vertu de (3.2)

$$(4.4) \qquad \pm\sqrt{g^{\alpha\beta}\,\partial_\alpha S\,\partial_\beta S} - (E - U) = 0, \qquad \text{d'où} \qquad g^{\alpha\beta}\,\partial_\alpha S\,\partial_\beta S - (E - U)^2 = 0.$$

C'est l'équation généralisée de Hamilton-Jacobi dont le système différentiel aux caractéristiques est identique au système des équations du mouvement (3.3). On montre immédiatement que la connaissance d'une intégrale complète S de cette équation fournit suivant la méthode de Jacobi les équations sous forme finie du mouvement du point. D'après (4.4) la famille d'hypersurfaces $S = \text{Cte}$ est orientée dans l'espace. Elle est telle que $\partial_\alpha S\, dx^\alpha = 0$. Comme $\partial_\alpha S = \pi_\alpha$, les trajectoires du champ de vecteurs π_α sont trajectoires orthogonales à cette famille d'hypersurfaces. En vertu de (3.1), il en est de même des trajectoires du point.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, 1955, Livre Ier, chap. IV.

ASTROPHYSIQUE. — *L'effet de serre et la position des sous-naines dans les diagrammes couleur-couleur et magnitude-couleur.* Note (*) de Mlle **Renée Canavaggia**, transmise par M. André Danjon.

La discussion récente de Sandage et Eggen (M. N. 119) tendant à prouver que l'affaiblissement des raies rend compte à peu près totalement de la position des sous-naines dans les diagrammes couleur-couleur et magnitude-couleur n'est pas concluante, car elle repose sur un mauvais usage de la relation $\Delta(B-V) = f[\delta(U-B)]$ établie pour les étoiles *d*G 0.

On sait qu'une étoile de la Série principale dont on affaiblit progressivement les raies se déplace dans le diagramme (U — B, B — V) vers la gauche et vers le haut. Une étoile à raies faibles présente ainsi :

un excès d'ultraviolet, $\delta(U-B)$, dans le diagramme couleur-couleur;

un excès de magnitude, ΔM_v, dans le diagramme magnitude-couleur.

La question de savoir si l'affaiblissement des raies rend compte quantitativement de la présence des sous-naines dans le diagramme magnitude-couleur a été étudiée récemment par Sandage et Eggen [1]. L'épreuve porte sur 18 sous-naines, dont trois membres du groupe *Groombridge* 1830. La réponse est affirmative : l'effet de raies rend compte de l'existence des sous-naines, excepté peut-être dans le cas extrême des étoiles du groupe *Gmb* 1830.

L'épreuve cependant n'est pas concluante car la méthode employée, quand elle est correctement appliquée, est en défaut pour 11 étoiles sur 18. Rappelons rapidement cette méthode.

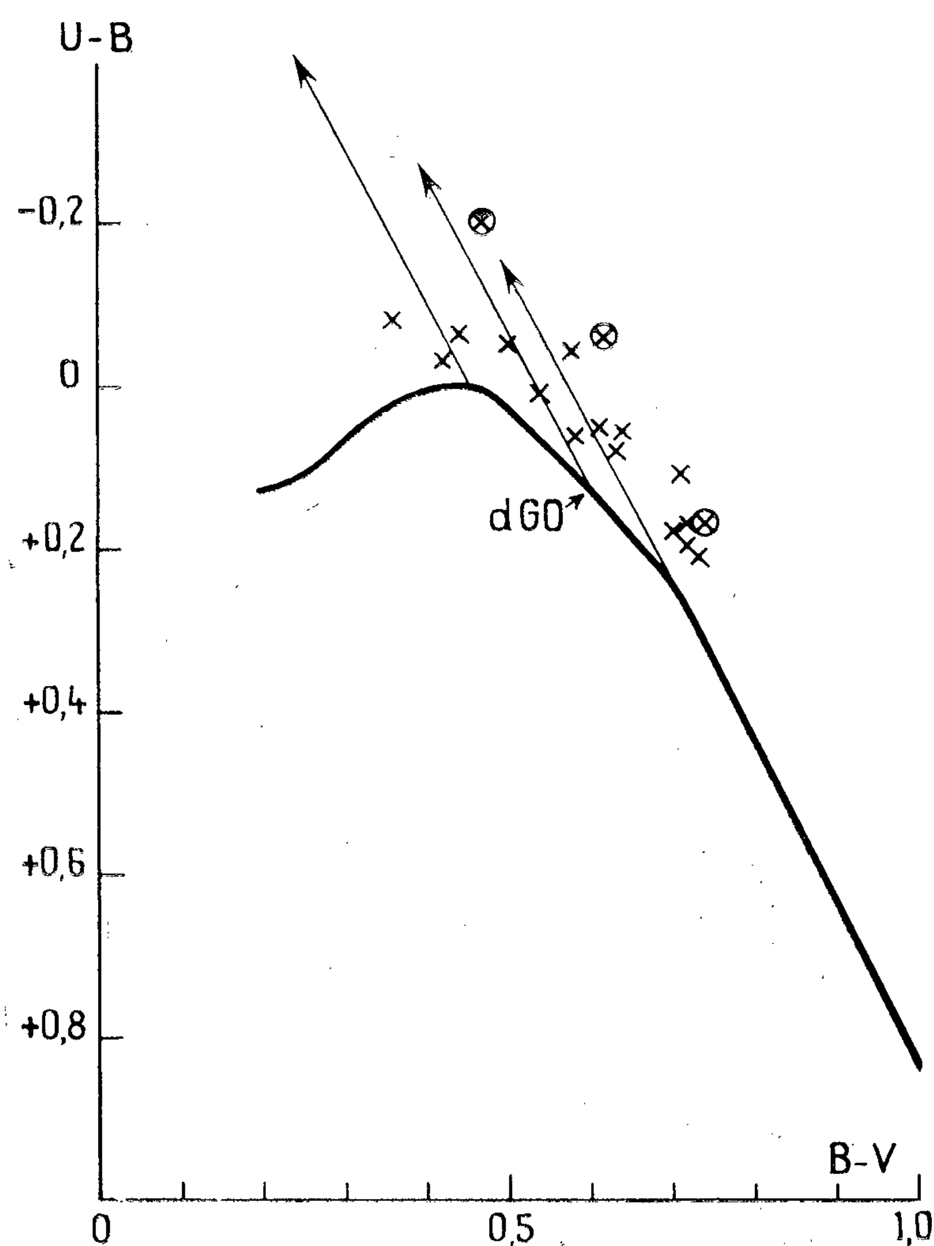
Les auteurs ont d'abord calculé l'effet de serre (« blanketing effect » au sens large du mot) pour le rayonnement du centre du Soleil. Il en résulte qu'une étoile *d*G 0 dont on affaiblit les raies s'éloigne de la Série principale suivant une droite de pente 32/17. La correction $\Delta(B-V)$ qui ramène une telle étoile sur la Série principale dans le diagramme couleur-couleur est alors facile à évaluer. Il ne reste plus qu'à voir si cette correction ramène aussi l'étoile sur la Série principale dans le diagramme magnitude-couleur.

Pour plus de commodité, les auteurs donnent (table IV) la relation $\Delta(B-V) = f[\delta(U-B)]$ qui, pour une étoile *d*G 0, donne directement le $\Delta(B-V)$ à partir du $\delta(U-B)$ observé.

Après cela, pour appliquer la méthode à 18 sous-naines dont les types spectraux varient de F 0 à K 0, les auteurs admettent que les résultats établis à partir du Soleil restent valables pour les types spectraux voisins, ce qui est légitime en première approximation. Mais de plus, pour toutes les étoiles, ils passent du $\delta(U-B)$ observé à la correction $\Delta(B-V)$ au moyen de la table IV, ce qui n'est pas légitime, car cette table n'est valable que pour les étoiles qui quittent la Série principale suivant une pente 32/17

et qui la quittent du point B — V = 0,60. On voit par exemple sur la figure que pour trois étoiles qui quittent la Série principale aux points B — V = 0,45, 0,60 et 0,75, un même δ (U — B) de 0,21 correspond à des corrections Δ (B — V) de 0,08, 0,18 et 0,29.

Ceci n'est pas grave, puisqu'on peut, en principe, appliquer la méthode sans passer par les δ (U — B). Partant de l'étoile dans le diagramme



couleur-couleur, il suffit de descendre jusqu'à la Série principale en suivant une droite de pente 32/17 et de lire le Δ (B — V) qui correspond à ce déplacement.

Mais ici une difficulté plus grave apparaît : pour 11 étoiles, la droite ainsi tracée ne rencontre pas la Série principale. Les auteurs avaient prévu que leur méthode pourrait tomber en défaut pour des étoiles de type avancé qui se déplaceraient suivant la Série principale, le déplacement ne donnant lieu à aucun δ (U — B). En fait, avec les hypothèses faites, la méthode est en défaut pour toutes les étoiles qui se trouvent à droite de la tangente à la Série principale vers le point B — V = 0,75 (en particulier pour *Gmb* 1830 et HD 163 810; la troisième étoile du groupe, HD 219 617 est à la limite).

La difficulté pourrait être levée si les étoiles de type plus avancé que *d*G 0 donnaient lieu à des pentes plus fortes. Ces pentes, cependant, conduiraient

à des corrections Δ (B — V) plus petites, qui seraient moins propres à ramener les sous-naines sur la Série principale dans le diagramme magnitude-couleur.

En conclusion : pour les 18 sous-naines de Sandage et Eggen, la considération de l'affaiblissement des raies ne conduit pas à une relation théorique entre les δ (U — B) et les ΔM_v observés, parce que, pour la majorité des cas, il n'y a pas de déplacement Δ (B — V) qui rende compte de la position des sous-naines dans le diagramme couleur-couleur.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) A. R. SANDAGE et O. J. EGGEN, *Monthly Not. Roy. Astr. Soc.*, 119, 1959, p. 278.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la stabilité des systèmes dynamiques et l'équation de Schrödinger.* Note (*) de M. **Nicholas Chako**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. L'analogie entre l'Optique géométrique et la dynamique classique remonte à Hamilton. D'un autre côté, le passage de la Dynamique classique à la Mécanique ondulatoire suivit étroitement la relation entre Optique géométrique et Optique ondulatoire. En suivant le modèle optique, M. de Broglie formula dans sa thèse célèbre une théorie des ondes de matière. Guidé par les idées de M. de Broglie, M. Schrödinger parvint à déduire une équation d'ondes pour les systèmes matériels.

Le but de cette Note est d'examiner de plus près les conditions qu'un système dynamique doit satisfaire pour qu'une équation d'ondes associée à ce système puisse être trouvée. Dans les paragraphes suivants, nous montrerons que les exposants caractéristiques jouent un rôle fondamental dans la déduction d'une équation d'ondes associée au système classique correspondant.

2. Nous considérons un système dynamique à n degrés de liberté. Son mouvement est déterminé par la solution des équations canoniques

$$\dot{x}_i = \mathrm{H}_{y_i}, \qquad \dot{y}_i = -\mathrm{H}_{x_i} \qquad (i=1, 2, \ldots, n). \tag{1}$$

Ce système d'équations admet une intégrale

$$\mathrm{H}(x_i, y_i, t) = \mathrm{Cte} = \mathrm{E}, \tag{2}$$

l'énergie totale du système et, en général, c'est la seule intégrale uniforme de (1). La preuve de cet important théorème est due à Poincaré ([1]).

Supposons que t n'entre pas explicitement dans (1) ou s'il y entre, H est périodique en t. Soit $x_i = \varphi_i(t)$, $y_i = \psi_i(t)$ une solution périodique de (1) et, considérons une autre solution X_i, Y_i au voisinage de x_i, y_i. Si nous écrivons

$$\mathrm{X}_i = x_i + \xi_i, \qquad \mathrm{Y}_i = y_i + \eta_i \qquad (i=1, 2, \ldots, n), \tag{3}$$

négligeant les termes du second degré, etc. en ξ_i, η_i, et substituant dans (1), nous obtenons

$$\dot{\xi}_i = \sum \mathrm{H}_{y_i x_k}\xi_k + \sum \mathrm{H}_{y_i y_k}\eta_k, \qquad \dot{\eta}_i = -\left(\sum \mathrm{H}_{x_i x_k}\xi_k + \sum \mathrm{H}_{x_i y_k}\eta_k\right). \tag{4}$$

Ce sont les équations aux variations de Poincaré qui jouent un rôle important dans le type de stabilité du système considéré. Les équations (4) sont linéaires en ξ_i, η_i avec coefficients périodiques en t et, admettent $2n$ solutions particulières

$$\xi_i = \sum \mathrm{A}_k \mathrm{S}_{ik} \exp(\lambda_k t), \qquad \eta_i = \sum \mathrm{B}_k \mathrm{T}_{ik} \exp(\lambda_k t) \qquad (i, k = 1, 2, \ldots, n), \tag{5}$$

où A_k, B_k sont $2n$ constantes et S_{ik}, T_{ik} sont des fonctions périodiques de même période que φ_i, ψ_i. Les λ_k sont constantes et, sont appelés par Poincaré les *exposants caractéristiques* de la solution périodique. Par la forme de la solu-

tion (5), nous voyons que ξ_i, η_i restent finie si les exposants sont imaginaires purs ou nuls. Nous supposerons ici que tous sont distincts. Dans ce cas la solution périodique $x_i = \varphi_i(t)$, $y_i = \psi_i(t)$ est stable. Pour une discussion complète nous référons aux travaux de Poincaré (*loc. cit.*) et de Birkhoff ([2]). Cependant, nous ferons quelques remarques qui nous servirons dans nos discussions. Par le théorème fondamental de Poincaré, l'équation (1) admet en général seulement une intégrale uniforme, qui est l'énergie du système. Dans ce cas, un des exposants s'annule, si t n'entre pas explicitement dans (1). Quand t entre explicitement, alors deux exposants s'annulent, et en général si (1) admet m intégrales uniformes, m ou $m+1$ des exposants s'annulent. Par conséquent, la solution complète de (1) dépend de l'existence de $2n-1$ intégrales uniformes.

3. Il est bien connu que la solution de systèmes canoniques (1) est équivalente à la solution complète de l'équation d'Hamilton-Jacobi :

$$S_t + H(x_i, S_{x_i}, t) = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, n), \qquad (y_i = S_{x_i}). \tag{1'}$$

Si $S = S(x_i, \alpha_i, t)$ est l'intégrale de (1') où les α_i sont des constantes d'intégration indépendantes, la solution de (1) — x_i, y_i — est donnée par

$$y_i = S_{x_i}, \qquad \beta_i = -S_{\alpha_i}, \tag{6}$$

où β_i forment un autre ensemble de constantes. Au cas où t n'entre pas explicitement dans H, l'équation (1') admet l'intégrale $S = V - Et$, où $V = V(x_i, \alpha_i)$ est indépendant de t et vérifie l'équation

$$H(x_i, V_{x_i}) = E = \text{Cte}. \tag{7}$$

L'énergie E, en général, dépend de tous les α_i, ou bien elle est égale à l'un des α_i. Les quantités x_i, y_i sont déterminées par ([3]) les équations

$$y_i = V_{x_i}, \qquad w_i = \beta_i - E_{\alpha_i} t \qquad (w_i = -V_{\alpha_i}). \tag{8}$$

Les α_i, w_i forment une paire conjugée de coordonnées canoniques.

Considérons maintenant un système dynamique où H est de la forme

$$H(x_i, y_i) = \frac{1}{2}\sum b^{ik}(x_i) V_{x_i} V_{x_k} + U(x_i) = E, \tag{9}$$

et supposons que V est l'intégrale de (9). Ceci signifie que nous connaissons la solution complète des équations canoniques correspondant à (9) d'après les équations (8). Afin que la solution soit stable, les exposants caractéristiques doivent être imaginaires purs, ou nuls. Nous pourrions considérer les fonctions ξ_i, η_i résultant d'une variation des α_i ou des β_i. Pour le moment, supposons que les ξ_i, η_i résultent d'une variation des β_i — les coordonnées angulaires w_i — correspondant aux y_i dans (1). Il est facile de voir que l'équation (4) devient

$$\dot{\xi}_i = \sum_k \sum_e \xi_e (b^{ik} V_{x_k})_{x_e}, \qquad \eta_i = \sum (V_{x_e})_{x_k} \xi_k, \tag{10}$$

donc les intégrales particulières prennent la forme (5), où les exposants sont

$$\lambda_k = t^{-1}\int \sum (b^{ik}V_{x_i})_{x_k}\, dt = \lambda_k^0 + g_k(t), \tag{11}$$

où g_k est une fonction de t. Mais pour que ξ_i, η_i restent finis, il faut que les λ_k soient imaginaires purs, ou nuls. Mais d'après le théorème de Poincaré les λ_k sont tous nuls, si le système est stable. Ceci conduit à la condition

$$\lambda_k = t^{-1}\int \sum (b^{ik}V_{x_i})_{x_k}\, dt = 0, \qquad \text{où} \quad \sum (b^{ik}V_{x_i})_{x_k} = 0 \tag{12}$$

qui a été obtenu par Chetaev ([4]) et sous une forme quelque peu différente par Birkhoff ([5]). Une discussion détaillée de (11) et (12), et leurs implications physiques seront données ailleurs.

4. Nous considérons maintenant une fonction $u = u(\mathrm{S})$ de classe C^2 par rapport à l'argument $\mathrm{S} = \mathrm{V} - \mathrm{E}t$. Si nous insérons u à la place de V dans (13), nous obtenons

$$\sum (b^{ik}u_{x_i})_{x_k} + \mathrm{E}^{-1}\sum (b^{ik}V_{x_i})_{x_k} u_t - \mathrm{E}^{-2}\, 2[\mathrm{E} - \mathrm{U}(x_i)]\, u_{tt} = 0, \tag{13}$$

et d'après (12) — condition de Chetaev — l'équation (13) se réduit à

$$\sum (b^{ik}u_{x_i})_{x_k} - \mathrm{E}^{-2}\, 2(\mathrm{E} - \mathrm{U})\, u_{tt} = 0 \tag{14}$$

qui est l'équation d'ondes associée à (9). Cette équation est aussi donnée par Chetaev. En général, le terme linéaire par rapport à t en (13) ne disparaîtra que lorsque les exposants sont imaginaires purs; donc l'équation (13) est plus générale que (14).

Enfin, nous considérons une solution particulière de l'équation (14) de la forme $u(x_i, t) = \psi(x_i)\exp(2\pi i\nu t)$. Nous obtenons immédiatement

$$\sum (b^{ik}\psi_{x_i})_{x_k} + \mathrm{E}^{-2}\, 8\pi^2\nu^2(\mathrm{E} - \mathrm{U})\,\psi = 0 \tag{15}$$

qui se réduit à l'équation de Schrödinger si nous supposons $h\nu = \mathrm{E}$. Ainsi nous sommes arrivés à l'équation d'ondes de Schrödinger, en admettant que le système dynamique est stable, à condition que les exposants caractéristiques s'annulent. Mais par le théorème fondamental de Poincaré nous savons que l'énergie est toujours une intégrale uniforme des équations canoniques de la dynamique, et correspondent à cette intégrale, un des exposants s'annule. Par suite, une équation d'ondes du type de Schrödinger associée à l'intégrale d'énergie peut toujours être formée, quand nous supposons la relation d'Einstein, $\mathrm{E} = h\nu$.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) H. Poincaré, *Les méthodes nouvelles de la Mécanique céleste*, **1**, Gauthier-Villars, Paris, 1892.

([2]) G. D. Birkhoff, *Dynamical Systems*, 1927; *Amer. Math. Soc. Publs.*, **9**, New-York.

([3]) C. L. Charlier, *Die Mechanik d. Himmels*, **2**, 1907, Leipzig.

([4]) N. G. Chetaev, *P. M. M.*, **22**. 1958, p. 487.

([5]) G. D. Birkhoff, *Bull. Amer. Math. Soc.*, **39**, 1933, p. 681.

PHYSIQUE ATOMIQUE THÉORIQUE. — *Calcul des constantes de structure hyperfine des atomes* ^{14}N *et* ^{17}O *par la méthode d'interaction de configurations.* Note (*) de Mmes **Nadine Bessis-Mazloum** et **Hélène Lefebvre-Brion**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les constantes magnétiques hyperfines des atomes ^{14}N et ^{17}O sont calculées en introduisant pour représenter l'état électronique fondamental un mélange, avec la configuration fondamentale, des configurations excitées correspondant aux modes d'excitation $2s \to 3s$ et $2p \to 3p$ et en utilisant comme orbitales atomiques des combinaisons linéaires orthogonales d'orbitales de Slater avec les valeurs usuelles des paramètres. Le calcul, avec la même fonction, du gradient du champ électrique créé au noyau par les électrons, permet une estimation théorique du moment quadrupolaire électrique nucléaire de ^{17}O à partir des données expérimentales.

Les constantes d'interaction dipolaire magnétique a et quadrupolaire électrique b de structure hyperfine des spectres atomiques sont données par les expressions [1],

$$a = -\frac{\mu_I}{IJ} \langle \psi_{el} | H_z | \psi_{el} \rangle_{M_J = J} \tag{1}$$

$$b = -e^2 Q \left\langle \psi_{el} \middle| \sum_i \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{r_i^3} \middle| \psi_{el} \right\rangle_{M_J = J}. \tag{2}$$

Elles correspondent respectivement aux interactions des moments nucléaires dipolaire magnétique μ_I et quadrupolaire électrique Q avec les champs magnétique, de composante H_z, et électrique créés au noyau par les électrons. Nous avons désigné par I et J le spin nucléaire et le moment angulaire total des électrons et par ψ_{el} la fonction d'onde des électrons. En explicitant la relation (1), on sépare habituellement les contributions respectives des électrons $p(l=1)$ et $s(l=0)$ à la constante magnétique : $a = a_p + a_s$.

$$a_p = \frac{2\mu_I\mu_0}{IJ} \left\langle \psi_{el} \middle| \sum_i \frac{lz_i}{r_i^3} + \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{r_i^3} s_{z_i} \middle| \psi_{el} \right\rangle_{M_J = J},$$

$$a_s = \frac{16\pi}{3} \frac{\mu_I\mu_0}{IJ} \left\langle \psi_{el} \middle| \sum_i \delta(\vec{r}_i) s z_i \middle| \psi_{el} \right\rangle_{M_J = J}.$$

Les fonctions d'onde électroniques ψ_{el} sont déterminées par la méthode d'interaction de configurations avec, comme orbitales atomiques, des combinaisons linéaires orthogonales d'orbitales de Slater pour les valeurs usuelles des paramètres. La fonction d'onde de ^{14}N comporte deux termes de symétrie ^{4}S correspondant respectivement aux configurations fondamentale $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ et excitée $(1s)^2(2s)(2p)^3(3s)$. La fonction d'onde de ^{17}O comporte cinq termes de symétrie ^{3}P dont deux correspondent respectivement aux configurations fondamentale $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ et excitée $(1s)^2(2s)(2p)^4(3s)$ et trois à la configuration excitée $(1s)^2(2s)^2(2p)^3(3p)$. Nous avons tenu compte égale-

ment de la contribution $a(1s)$ correspondant au mode d'excitation $1s \rightarrow 3s$. Cette étude est particulièrement intéressante dans le cas de l'azote ^{14}N, l'interaction de configurations introduite devant rendre compte entièrement de la structure hyperfine magnétique observée.

Les valeurs obtenues pour les constantes magnétiques, avec et sans interaction de configurations, sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I.

	Configuration fondamentale.	Interaction de configurations.	Expérience.
^{14}N	$a_p = 0$, $a_s = 0$; $a_0 = 0$	$a_p = 0$, $a_s = 8$, $a(1s) = 0,5$; $a = +8,5$ Mc/s	(3), (4), (5) $a = +10,451$ Mc/s
Énergie..	$E_0 = -54,279$ u. a.	$E = -54,280$ u. a.	$E^{(2)}_{exp} = -54,627$ u. a.
^{17}O	$a_p = -162,4$, $a_s = 0$; $a_0 = -162,4$ Mc/s	$a_p = -156,34$, $a_s = -8,36$, $a(1s) = -0,3$; $a = -165$ Mc/s	(6) $a = -218,7$ Mc/s $\pm 0,2$
Énergie..	$E_0 = -74,566$ u. a.	$E = -74,569$ u. a.	$E^{(2)}_{exp} = -75,105$ u. a.

Les valeurs admises pour les moments dipolaires magnétiques nucléaires sont respectivement (7), (8),

$$\mu(^{14}N) = 0,40369\,\mu_N \quad \text{et} \quad \mu(^{17}O) = -1,8928\,\mu_N.$$

Alors que les moments magnétiques dipolaires nucléaires sont connus avec une bonne précision par la méthode des résonances nucléaires, les moments quadrupolaires électriques nucléaires, par contre, sont, en général, assez mal connus : le calcul du gradient q du champ électrique créé au noyau par les électrons $\left(q = \left\langle \psi_{el} \left| \sum_i (3\cos^2\theta_i - 1)/r_i^3 \right| \psi_{el} \right\rangle_{M_J = J}\right)$ permet de déterminer par la relation (2), à partir de la valeur expérimentale connue de b, le moment nucléaire Q.

Nous obtenons pour ^{17}O, en prenant (6) $b = -10,4$ Mc/s :

1° En ne considérant que la seule configuration fondamentale :

$$Q_0 = -0,0295 . 10^{-24}\,cm^2.$$

2° Avec la fonction d'interaction de configurations :

$$Q = -0,0307 . 10^{-24}\,cm^2.$$

La valeur proposée par différents auteurs (6), (9) est

$$Q_{exp} = -0,0265 . 10^{-24}\,cm^2.$$

Quant au cas de l'azote ^{14}N, l'interaction de configurations considérée ne modifiant pas le caractère à symétrie sphérique $^4S(L = 0)$ de la fonction d'onde électronique, la valeur calculée, avec cette fonction, de la constante

électrique b de structure hyperfine est nulle et l'évaluation du moment quadrupolaire électrique nucléaire $Q(^{14}N)$ à partir de la valeur expérimentale très petite (5) de b n'est pas possible.

Un programme de R. K. Nesbet, établi sur calculateur IBM 704 a permis le calcul des fonctions d'onde. Un calcul est actuellement en cours pour étudier d'une part l'influence du choix des paramètres des orbitales atomiques et d'autre part l'effet d'un élargissement de la base des orbitales.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) H. B. G. Casimir, *On the interaction between Atomic Nuclei and electrons*, Teylers Tweede Genootschap, Haarlem, 1936.

(2) *Tables of C. E. Moore*, *Atomic energy levels,* N. B. S., U. S. Circ. 467, I, 1949.

(3) M. A. Heald et R. Beringer, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 645.

(4) W. W. Holloway Jr et R. Novick, *Phys. Rev. Letters*, 1, 1958, p. 367.

(5) L. W. Anderson, F. M. Pipkin et J. C. Baird, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 87.

(6) R. A. Kamper, K. R. Lea et C. D. Lustig, *Proc. Phys. Soc.* (*London*), 70 B, 1957, p. 897.

(7) W. G. Proctor et F. C. Yu, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 20.

(8) F. Alder et F. C. Yu, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 1067.

(9) W. J. Stevenson et C. H. Townes, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 635.

(*Centre de Mécanique ondulatoire appliquée*, 155, *rue de Sèvres*, *Paris*, 15e.)

THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ. — *Propriétés des opérateurs de collision linéaires. Étude du cas général.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Naze**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les propriétés d'opérateurs de collision linéaires sont étudiées. Toute fonction propre est produit d'une fonction sphérique par une fonction isotrope de la vitesse qui est elle-même fonction propre d'un opérateur linéaire symétrique négatif dont on donne l'expression.

Lorsqu'on applique à l'équation de Boltzmann-Maxwell diverses méthodes de linéarisation, on voit apparaître les opérateurs linéaires suivants :

$$\mathrm{K}\varphi \equiv \iint e^{-\beta_1 c_1^2}(\varphi' - \varphi)\,\sigma\,\underline{dk}\,\underline{dc_1}, \qquad \mathrm{J}\varphi \equiv \iint e^{-\beta c_1^2}(\varphi' + \varphi'_1 - \varphi - \varphi_1)\,\sigma\,\underline{dk}\,\underline{dc_1}.$$

φ désigne une fonction de la vitesse $\vec{c}$; dans le premier opérateur $\vec{c}_1$ est la vitesse d'une particule incidente, de masse m_1, en général différente de la masse m de la particule cible. On a posé $\beta = m/2k\mathrm{T}$, $\beta_1 = m_1/2k\mathrm{T}$; $\mathrm{J}\varphi$ est relatif à des collisions entre particules identiques, $m = m_1$. φ et φ_1 sont des notations abrégées pour $\varphi(\vec{c})$, $\varphi(\vec{c}_1)$; $\vec{k}$ est un vecteur unitaire dépendant de deux paramètres de choc ψ, ε, σ (produit par $|\vec{c}_1 - \vec{c}|$ de la section différentielle efficace de collision) est fonction de $|\vec{c}_1 - \vec{c}|$ et de $\vec{k}.(\vec{c}_1 - \vec{c})$ pour les modèles usuels. L'accent indique la valeur d'une grandeur moléculaire après le choc

$$(1) \qquad \vec{c}' = \vec{c} + 2\frac{m_1}{m + m_1}\vec{k}\left(\vec{k}(\vec{c}_1 - \vec{c})\right), \qquad \vec{c}'_1 = \vec{c}_1 + \frac{2m}{m + m_1}\vec{k}\left(\vec{k}(\vec{c} - \vec{c}_1)\right).$$

On se propose d'indiquer un certain nombre de propriétés de K et J. Les démonstrations sont faites pour K et s'étendent aisément pour J.

1. K *est symétrique négatif.* — On définit le produit scalaire de $\varphi(\vec{c})$, $\psi(\vec{c})$ par $\langle \varphi, \psi \rangle = \int e^{-\beta c^2}\varphi\psi\,\underline{dc}$.

La première propriété, soit $\langle \mathrm{K}\varphi, \psi \rangle = \langle \mathrm{K}\,\psi, \varphi \rangle$, contenue dans l'étude de Chapman-Cowling [(1), éq. (1)] a été explicitée par T. Kihara (2) puis Delcroix et Salmon (4). La deuxième résulte de la relation suivante [(1), éq. (3)] :

$$(2) \qquad \langle \mathrm{K}\varphi, \varphi \rangle = \iiint e^{-\beta c^2 - \beta_1 c_1^2}\varphi(\varphi' - \varphi)\,\sigma\,\underline{dk}\,\underline{dc}\,\underline{dc_1} = \ldots$$
$$= -\frac{1}{2}\iiint e^{-\beta c^2 - \beta_1 c_1^2}(\varphi' - \varphi)^2\,\sigma\,\underline{dk}\,\underline{dc}\,\underline{dc_1}.$$

Il en découle que $\langle \mathrm{K}\varphi, \varphi \rangle = 0$ si et seulement si $\varphi' - \varphi = 0$ pour tout $\vec{k}$, $\vec{c}_1$, $\vec{c}$, ce qui entraîne $\varphi \equiv 1$ et $\mathrm{K}\varphi = 0$ si et seulement si $\varphi \equiv 1$.

2. *Action de* K *sur les fonctions sphériques.* — R désignant une rotation arbitraire de l'espace des vitesses, on définit ([3]) un opérateur rotation S par $S\varphi(R\vec{c}) \equiv \varphi(\vec{c})$. Posant $\vec{c} = R\vec{u}$, $\vec{c}_1 = R\vec{u}_1$, $\vec{h} = R\vec{k}$ on voit sur (1) que $\vec{c}' = R\vec{u}'$,

$$\sigma\left(|\vec{c}_1 - \vec{c}|, \vec{k}.(\vec{c}_1 - \vec{c})\right) = \sigma\left(|\vec{u}_1 - \vec{u}|, \vec{h}.(\vec{u}_1 - \vec{u})\right).$$

On vérifie les égalités

$$(3) \qquad SK\varphi(\vec{c}) = K\varphi(\vec{u}) = \iint e^{-\beta_1 u_1^2}\left(\varphi(\vec{u}') - \varphi(\vec{u})\right)\sigma\, \underline{dh}\, \underline{du_1}$$
$$= \iint e^{-\beta_1 c_1^2}\left(S\varphi(\vec{c}') - S\varphi(\vec{c})\right)\sigma\, \underline{dk}\, \underline{dc_1} = K\left(S\varphi(\vec{c})\right).$$

K commute avec tout opérateur S et en particulier avec ρ^2 et ρ_Z.

Il admet donc avec eux une base propre commune. Dans tout sous-espace $c =$ Cte, la base commune complète de ρ^2 et de ρ_Z est constituée par l'ensemble des fonctions sphériques C_{lm}, S_{lm}, $(C_{lm} + iS_{lm} = P_l^m(\cos\theta)\, e^{lm\varphi})$ et d'une façon plus générale, par tout ensemble $y(c)\, Y_{lm}$, $y(c)$ étant une fonction isotrope arbitraire. (Y_{lm} désigne indifféremment C_{lm} ou S_{lm}). Il en résulte que

$$(4) \qquad K(yY_{lm}) = ZY_{lm}$$

y étant une fonction isotrope arbitraire et Z une fonction isotrope dépendant de y et de l. (On démontre qu'elle est indépendante de m.) L'opérateur linéaire qui pour l donné transforme y en Z est

$$(5) \qquad N_l y \equiv \int K(yY_{lm})Y_{lm}p_{lm}^{-1}\sin\theta\, d\theta\, d\varphi,$$

où le coefficient numérique p_{lm} est défini par $\int Y_{lm}^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi = p_{lm}$.

Pour que $y\, Y_{lm}$ soit fonction propre de K associée à λ : il faut et il suffit que y soit fonction propre de N_l associée à λ :

$$(6) \qquad N_l y = -\lambda y.$$

[il est évident, vu la définition de N_l, que la condition est nécessaire. Il découle de l'égalité (5) et de la propriété (4) qu'elle est suffisante].

3. *Propriétés de* N_l. — On déduit des propriétés (1) de K que N_l est pour tout l symétrique négatif, au sens du produit scalaire

$$(7) \qquad \{y, z\} = \int_0^\infty e^{-\beta c^2} yzc^2\, dc,$$

N_l étant défini négatif pour $l > 0$, et $N_0 y$ ne s'annulant que si $y \equiv 1$.

Si N_l admet donc pour tout l une suite complète de fonctions propres $y_{ln}(c)$, elles sont orthogonales au sens de (7), λ_{ln} étant positif pour tout $l > 0$, et pour $l = 0$, $n > 0$, en convenant de poser $\lambda_{00} = 0$, $y_{00} \equiv 1$:

$$N_l y_{ln} = -\lambda_{ln} y_{ln}.$$

4. Les bases $\{ y_{ln} \}$, $\{ Y_{lm} \}$ étant respectivement complètes pour les sous-espaces des fonctions isotropes, et des fonctions définies sur la sphère, $\{ y_{ln} Y_{lm} \}$ est une base complète sur l'espace des fonctions de $\vec{c}$.

K admet donc une suite complète de fonctions propres $y_{ln} Y_{lm}$ orthogonales : $K (y_{ln} Y_{lm}) = - \lambda_{ln} y_{ln} Y_{lm}$.

Ces propriétés s'étendent à J, $J (z_{ln} Y_{lm}) = - \omega_{ln} z_{ln} Y_{lm}$, z_{ln}, ω_{ln} étant fonctions et valeurs propres d'opérateurs construits de façon analogue à 3, à la seule différence qu'on a maintenant $z_{00} \equiv 1$, $z_{01} \equiv (3/2) - \beta c^2$, $z_{10} \equiv 1$, $\omega_{00} = \omega_{01} = \omega_{10} = 0$, $\omega_{ln} > 0$ pour tout autre couple l, n.

Le problème de la détermination de y_{ln}, z_{ln} dépend du modèle d'interaction envisagé. Il n'a été résolu que dans le cas d'une loi en $1/r^5$.

Les résultats obtenus peuvent être étendus aux opérateurs déduits de l'opérateur de Boltzmann au moyen de diverses approximations. On vérifie qu'on retrouve les résultats obtenus directement par Bayet-Delcroix-Denisse [3] en ce qui concerne le cas limite des gaz lorentziens parfaits, le problème de la détermination de y_{ln} ne se posant plus, puisqu'alors

$$N_l y \equiv \nu_l y.$$

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) *The mathematical theory of non-uniform gases*, Cambridge, 2e édition reprinted, 1958, p. 67.

(2) *Rev. Mod. Phys.*, 24, 1952, p. 45.

(3) *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 274.

(4) *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 594.

ACOUSTIQUE. — *Mesure de la vitesse du son dans l'eau en fonction de la température jusqu'à* 300° C *et de la pression jusqu'à* 150 kg/cm². Note (*) de M. **Salomon Elberg**, transmise par M. Louis Néel.

Pour localiser le front d'ébullition dans un réacteur à eau sous pression ou une « boucle » hors pile simulant son comportement thermique, l'auteur qui utilise la méthode des échos d'ultrasons, a été amené à mesurer la vitesse du son dans l'eau jusqu'à une température de 300° C et une pression de 150 kg/cm².

Méthode de mesure. — On utilise les échos successifs créés par réflexion d'une onde ultrasonore pulsée et l'on mesure en fonction de la température et de la pression le temps τ qui sépare le front du premier écho du front du $n^{\text{ième}}$ écho reçu après réflexion sur le fond d'un tube de longueur l, placé dans un autoclave rempli d'eau distillée et désaérée. Cet autoclave est muni de résistances électriques de chauffage ainsi que d'appareils indicateurs et régulateurs de température et de pression qui permettent de connaître la température à $\pm$ 0,1° C entre 0 et 150° C, à $\pm$ 0,2° C entre 150 et 300° C et la pression à $\pm$ 1 %.

La vitesse du son $C_{p,t}$ est donnée par

$$C_{p,t} = \frac{2 l_t}{\dfrac{\tau}{n-1}},$$

où l_t est la longueur du tube à la température t et $\tau = \tau_n - \tau_1$ la différence des temps séparant respectivement le $n^{\text{ième}}$ et le premier écho de l'impulsion d'émission.

Les temps τ_1 et τ_n sont mesurés par un chronomètre électronique (stabilité et précision de 10^{-6}) dont le déclenchement est commandé par l'émetteur et l'arrêt par une impulsion électrique en coïncidence avec le début du balayage horizontal retardé d'un oscilloscope d'observation (Tektronix type 545) et avec le front de l'écho désiré.

En raison de la diminution de la netteté du front des échos avec le nombre d'échos n, on atteint une dispersion de valeurs de $\tau/(n-1)$ de l'ordre de 1/2 000 pour $2 < n < 7$. La variation de $C_{p,t}$ sera connue avec la même incertitude.

Résultats. — La figure 1 représente les résultats obtenus.

On atteint à 25° C à pression atmosphérique une célérité de 1494,5 m/s. Les valeurs publiées [1] — elles ne le sont que pour la gamme de température comprise entre 0 et 100° C — après réduction à 25° C s'étagent entre 1 487,5 et 1497,5 m/s. Les vitesses mesurées sont notamment décalées de 2/1000e par défaut par rapport aux résultats récents de W. D. Wilson [2] et M. Greenspan-C. E. Tschiegg [3], garantis à 1/10 000e près.

Compte tenu de ce décalage systématique, la comparaison avec les résultats précédents confirme la dispersion estimée à 0,5/1000e et montre

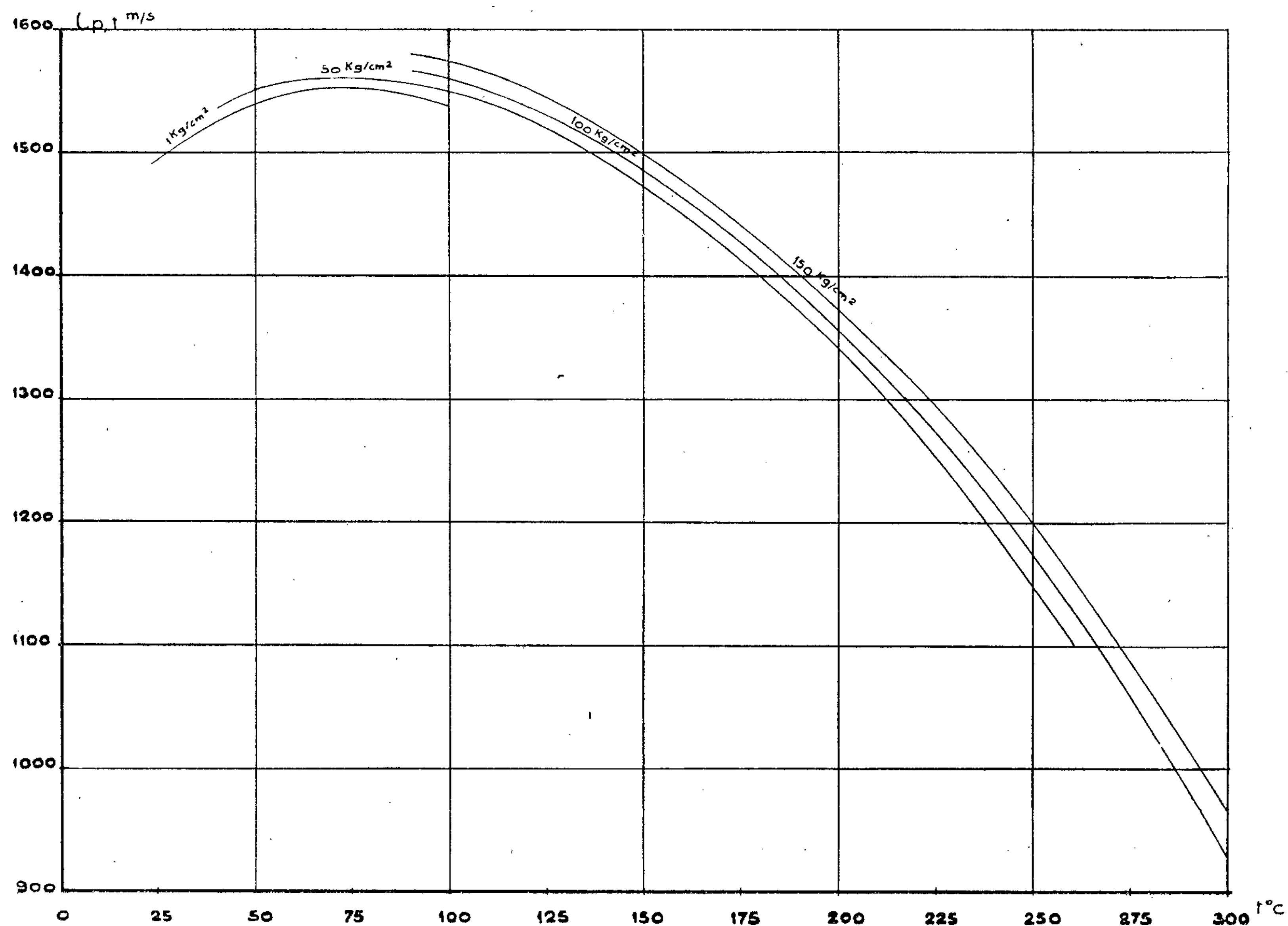


Fig. 1.

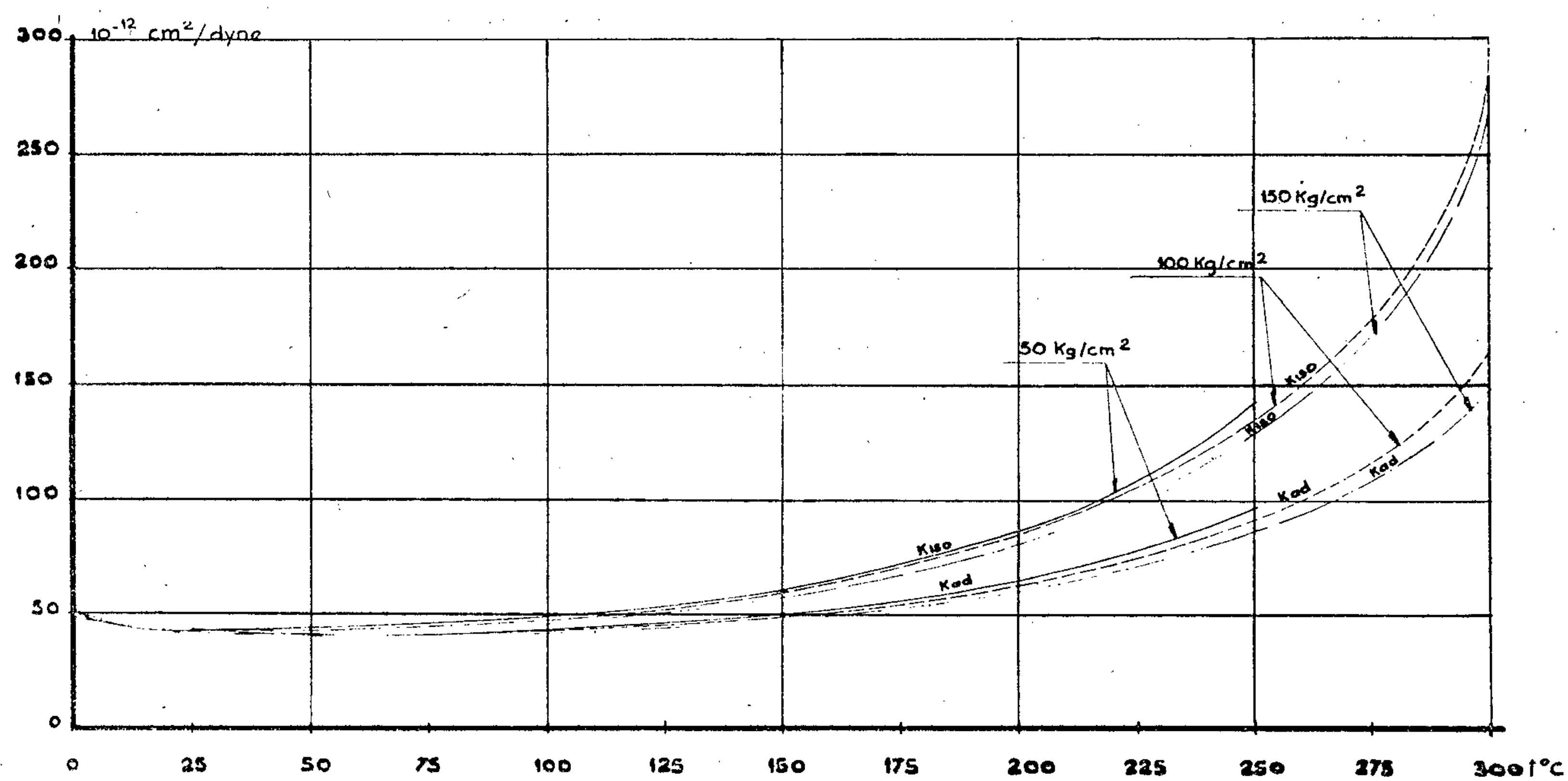


Fig. 2.

que les résultats que nous avons obtenus sont donnés avec une précision relative du même ordre.

On établit pour la plage de température de 100 à 300° C et la gamme de pression de 50 à 150 kg/cm² la loi de variation de la vitesse du son dans

l'eau sous la forme d'un polynome du 4e degré en fonction de la température qui approche à mieux de 1/1000e près les résultats expérimentaux :

$$C_{p,t} = A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + A_3 t^3 + A_4 t^4,$$

avec

$$A_i = \sum_{j=0}^{j=2} (\alpha_i)_j p^j,$$

où

t, température en degrés centigrades;
p, pression absolue en kilogrammes par centimètre carré;
$C_{p,t}$, vitesse en mètres par seconde.

Les valeurs des coefficients $(\alpha_i)_j$ sont données dans le tableau ci-dessous :

A_i	$\alpha_{i(j=0)}$	$\alpha_{i(j=1)}$	$\alpha_{i(j=2)}$
A_0	$1,6098.10^{3}$	$-4,964$	$2,630.10^{-2}$
A_1	$-1,1283$	$1,3603.10^{-1}$	$6,971.10^{-4}$
A_2	$1,2562.10^{-2}$	$-1,2771.10^{-3}$	$6,579.10^{-6}$
A_3	$-9,678\ .10^{-5}$	$5,052\ .10^{-6}$	$-2,610.10^{-8}$
A_4	$1,322\ .10^{-8}$	$-7,035\ .10^{-9}$	$3,676.10^{-11}$

On représente sur la figure 2, dans la même gamme de température et de pression, d'une part, les compressibilités adiabatiques de l'eau calculées par la formule

$$k_{ad\,p,t} = \frac{1}{\rho_{p,t} C^2_{p,t}} \qquad (\rho_{p,t} = \text{densité de l'eau})$$

en fonction des résultats expérimentaux, d'autre part, les compressibilités isothermes connues.

On constate la faible influence de la pression.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) DORSEY, *Properties of Water Substance*, Reinhold Publ. Corp.

(2) W. D. WILSON, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 31, n° 8, août 1959.

(3) M. GREENSPAN et C. E. TSCHIEGG, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 59, n° 4, octobre 1957.

*(Section des Transferts thermiques
du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)*

ÉLECTRICITÉ. — *Obtention d'un courant électrique continu à partir d'un jet de vapeur ionisée.* Note (*) de M. **Siegfried Klein**, transmise par M. Francis Perrin.

Une séparation efficace des charges électriques positives et négatives a pu être obtenue à partir des vapeurs ionisées de mercure ou d'autres substances. Sous pression, ces vapeurs ionisées entrent par une tuyère dans une enceinte de détente, munie de plusieurs électrodes, dans laquelle un vide de 10^{-3} mm Hg a été réalisé. Ce fluide composé de molécules, d'ions et d'électrons traversant les électrodes, diffuse de façon inégale et une f. é. m. prend naissance entre les électrodes.

Nous avons pu mettre en évidence une importante séparation des charges électriques positives et négatives dans un jet de vapeur ionisée, métallique ou non, cette séparation des charges étant obtenue sans application d'un champ magnétique ou électrique au voisinage des électrodes qui les recueillent.

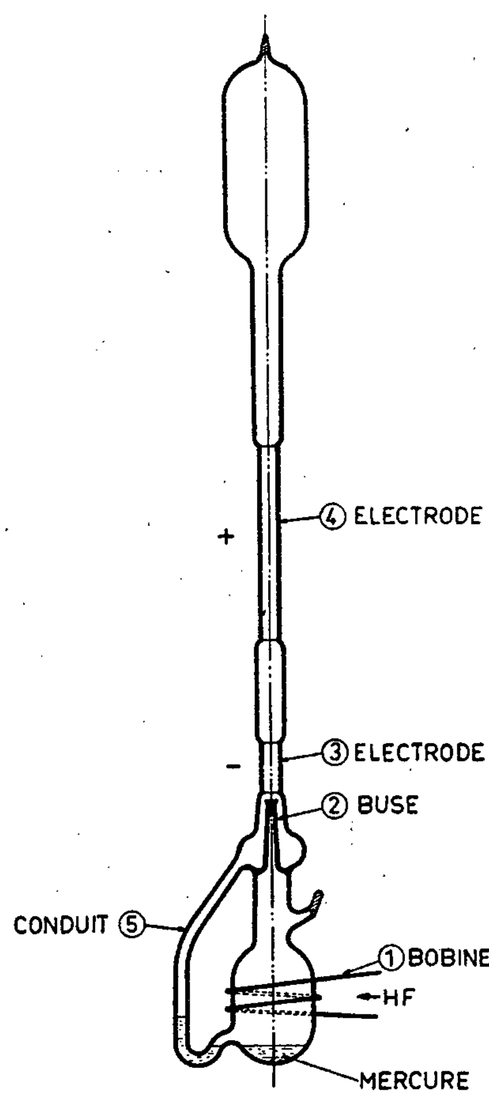
Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure dans le cas où la vapeur utilisée est celle du mercure. Il est constitué par un appareil en verre dont la base forme un réservoir dans lequel se trouve une certaine quantité de mercure. Ce réservoir comporte à sa partie supérieure une buse (2) et un conduit (5) reliant la partie supérieure du réservoir à sa base; il se prolonge vers le haut par un cylindre également en verre, muni de deux électrodes métalliques. La partie inférieure de ce réservoir est entourée d'une bobine parcourue par un courant haute fréquence de 40 Mc/s, destiné à ioniser les vapeurs de mercure. Avant opération, on fait le vide au-dessus du mercure; ainsi une pression de 10^{-3} mm Hg est réalisée dans l'appareil.

Pour faire fonctionner l'appareil, on porte le mercure à l'aide de la veilleuse d'un bec Bunsen à quelques centaines de degrés centigrades. Par suite de cet échauffement, la pression des vapeurs de mercure dans le réservoir monte à plusieurs centimètres de mercure et un jet puissant ayant un débit d'environ 0,1 g/s de ces vapeurs, ionisées par le courant haute fréquence, traverse la buse et les électrodes (3) et (4). Ces vapeurs se condensent dans la partie supérieure de l'appareil dans laquelle règne un vide de l'ordre de 10^{-2} mm Hg. Le mercure condensé redescend ensuite à travers le conduit (5) dans la base du réservoir.

L'expérience montre qu'il se crée entre les électrodes (3) et (4) une f. é. m. continue voisine de 10 V. La caractéristique de la tension aux bornes en fonction du débit est celle d'une pile ayant dans le cas le plus favorable une résistance interne d'une quinzaine d'ohms. La valeur de cette f. é. m. est dans de larges limites indépendante de la puissance H. F. absorbée par le processus d'ionisation de la vapeur de mercure. En agissant sur le degré d'ionisation de la vapeur de mercure, cette puissance H. F. modifie

par contre l'intensité du courant continu collecté entre les électrodes (3) et (4). L'intensité de ce courant dépend en outre du débit du fluide ionisé à travers la buse : pour un débit nul elle part de zéro et croît rapidement avec le débit; elle passe par un maximum et redécroît ensuite, le débit continuant à croître. Ce fait est important à signaler, car il démontre que pour un degré d'ionisation même faible des vapeurs, on peut obtenir des courants relativement intenses.

Il est à remarquer que la puissance H. F. absorbée croît également avec le débit de vapeur.



Échelle 1/6.

Il importe d'attirer ici l'attention sur le fait que l'électrode (3) se trouvant à proximité de la buse est toujours négative par rapport à l'électrode (4).

Si l'on dispose plus de deux électrodes sur le trajet des vapeurs, la f. é. m. entre deux électrodes successives est toujours de 10 V. Un appareil réalisé avec trois électrodes donne par conséquent une f. é. m. de 20 V. Tout se passe comme si deux générateurs électriques semblables étaient branchés en série.

Un refroidissement même léger de l'électrode (4) facilite la condensation des vapeurs ionisées et influe favorablement sur l'intensité du courant qu'on peut obtenir. Toutes choses égales par ailleurs, si l'électrode (3) est à 350° C et l'électrode (4) à 80° C, la f. é. m. est de 10 V et la résistance interne de 15 Ω, comme nous l'avons déjà dit. Si, par contre, l'électrode (3) est à 350° C et l'électrode (4) à 150° C, la f. é. m. reste inchangée et la résistance interne du générateur s'élève à une trentaine d'ohms.

L'explication du phénomène qui engendre cette séparation des charges électriques dans les conditions décrites ne peut être donnée de façon précise dans l'état actuel des travaux. Nous pensons cependant que la séparation est due au fait que le fluide formé de molécules, d'ions et d'électrons, en traversant la buse à une vitesse élevée et en pénétrant ensuite dans une zone de faible pression, diffuse de façon inégale; les électrons plus mobiles, atteignent plus rapidement la première électrode (3) et les ions et gouttelettes, en raison de leur masse plus importante, sont entraînés plus loin et se condensent sur l'électrode (4). Le fait qu'un léger abaissement de température de l'électrode (4) qui facilite la condensation des vapeurs de mercure, agit avantageusement sur l'intensité du courant mesuré, semble confirmer cette hypothèse.

Nous avons répété la même expérience en utilisant de l'eau à la place du mercure. Nous avons ainsi obtenu une différence de potentiel de 90 V au lieu de 10 V, mais la résistance intérieure de la source de tension obtenue est considérablement plus élevée. Il semble d'ailleurs qu'il y ait une relation entre les f. é. m. des sources de tension de ce type et leurs résistances internes.

Pour être sûr que le champ H. F. d'ionisation n'a pas d'influence sur la séparation des charges observées, influence qui aurait encore pu subsister malgré toutes les précautions prises, nous avons répété cette expérience avec un dispositif identique, mais cette fois en quartz, dans lequel le mercure a été remplacé par du césium dont l'ionisation a pu être effectuée à l'aide d'une puissante source de lumière ultraviolette. Qualitativement, nous avons pu observer dans ce cas les mêmes phénomènes.

Nous pensons qu'un tel dispositif pourrait servir de convertisseur d'énergie thermique en électricité, étant donné que l'ionisation des vapeurs de césium ou d'autres substances peut être obtenue thermiquement, par exemple par contact de ces vapeurs avec une surface à haute température.

Rendement de conversion. — Pour déterminer le rendement thermique de ce genre d'appareil, nous avons utilisé une source d'énergie de haute fréquence qui produisait à la fois le chauffage du mercure liquide par courant de Foucault et l'ionisation du gaz et nous avons trouvé jusqu'ici, dans le cas le plus favorable, un rendement de l'ordre de 12 %.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

FERROÉLECTRICITÉ. — *Propriétés diélectriques de céramiques au titanate de baryum entre* 50 kHz *et* 25 MHz. Note (*) de MM. **Georges Déjardin**, **Guy Mesnard** et **Dane Vasilescu**, transmise par M. Louis Néel.

Les variations observées pour la constante diélectrique et l'angle de pertes s'expliquent par l'intervention d'effets de résonance électromécanique, de relaxation et d'hystérésis.

Nous avons déterminé la constante diélectrique ε et l'angle de pertes δ de céramiques au titanate de baryum soumises à l'action d'une tension alternative superposée à une tension continue réglable. D'après quelques travaux antérieurs, l'influence de la fréquence se manifesterait surtout à partir d'un millier de mégahertz ([1]), dans une zone de relaxation diélectrique attribuée parfois à l'inertie des déplacements des parois de domaines. Or, ce qu'on sait maintenant de l'évolution des domaines de monocristaux conduit à penser que des effets de relaxation doivent être observés à des fréquences beaucoup plus faibles. Laissant de côté le cas des très hautes fréquences, nous avons donc étudié le comportement des céramiques (disques métallisés sur les faces planes) entre 50 kHz et 25 MHz, en vue de compléter et de préciser des mesures déjà anciennes effectuées par Roberts ([2]) dans cet intervalle.

Les résultats obtenus font apparaître des variations très importantes de ε et de tg δ au voisinage *immédiat* des premières résonances électromécaniques, qui sont très aiguës et bien séparées. Indépendamment de ces variations localisées, on n'observe pas le déclin *prévu* de ε à fréquence croissante. On doit en conclure que, du point de vue de l'établissement et des changements de la polarisation, les monocristaux diffèrent sensiblement des céramiques. Pour celles-ci, on peut supposer que chaque grain ne forme qu'un seul domaine, ou encore que les tensions internes influent sur l'ampleur et l'inertie de l'évolution des domaines.

Nous indiquerons tout d'abord de quelle manière la constante diélectrique varie avec la fréquence. Lorsqu'on franchit les premières résonances, ε diminue de quelques centièmes en valeur relative, en passant d'un palier à un autre. Il s'agit d'un effet prévisible, dont l'origine est purement électromécanique, sans changement de la polarisarion intrinsèque. On observe ensuite, à partir d'environ 2 MHz avec nos échantillons, une *augmentation* de ε, qui est d'ailleurs loin d'être régulière. Une certaine stabilisation (parfois même une diminution de ε) apparaît au-delà d'une quinzaine de mégahertz. La constante diélectrique doit augmenter si, à fréquence croissante, on s'approche d'une résonance quelconque; d'autre part, vers les fréquences élevées, les résonances électromécaniques tendent à empiéter les unes sur les autres, en devenant de plus en plus étalées et

moins distinctes. On est donc conduit à leur attribuer l'accroissement de ε, ainsi que les irrégularités observées en suivant cet accroissement.

Les résultats relatifs aux pertes sont encore plus significatifs. En dehors des premières résonances, l'angle δ *augmente assez régulièrement* avec la fréquence. Cependant, à partir d'une dizaine de mégahertz, la variation devient moins régulière et une décroissance commence souvent à se manifester. Les résonances électromécaniques, qui paraissent responsables de l'accroissement de ε entre 2 et 15 MHz, peuvent effectivement donner lieu, dans cet intervalle, à l'accentuation des pertes qui caractérise toute résonance. Mais l'augmentation essentielle, observée dès les basses fréquences, rappelle celle qui se produirait bien en dessous d'une fréquence de relaxation diélectrique. En effet, on trouve qu'une relation du type $\text{tg}\,\delta = f/f_r$ est très grossièrement vérifiée, avec une fréquence de relaxation f_r de quelques dizaines de mégahertz. Bien qu'une valeur de cet ordre paraisse faible, on prévoit ainsi l'existence d'une zone de relaxation diélectrique. Mais l'intervention de l'hystérésis dans les pertes ne permet pas de procéder à une analyse plus rigoureuse.

L'influence de la fréquence de la tension alternative dépend de la tension continue appliquée qui, réciproquement, n'agit pas de la même manière à toutes les fréquences. En ce qui concerne les pertes, par exemple, on peut s'attendre à une diminution de $\text{tg}\,\delta$ lorsqu'on s'écarte du champ coercitif. Or, on constate qu'il en est bien ainsi, en général, pour les fréquences assez basses, mais que l'inverse se produit souvent aux fréquences plus élevées. Un tel comportement s'explique si l'on admet, du moins pour les fréquences les plus faibles, une contribution prépondérante de l'hystérésis aux pertes, celles-ci devant alors diminuer quand on se rapproche de la saturation. Par contre, en haute fréquence, il est normal que les pertes, si elles sont dues surtout à la relaxation, soient plus importantes avec une polarisation intense. Dans ces conditions, le couplage électromécanique serait d'ailleurs renforcé et les résonances deviendraient plus nettes. Aux fréquences intermédiaires, pour lesquelles l'influence de la tension continue est plus complexe, les diverses contributions interviendraient probablement à des degré comparables.

L'existence de couches « de charge d'espace », reconnue par plusieurs auteurs dans les monocristaux de titanate de baryum, serait peut-être à envisager avec les céramiques. Il pourrait en résulter une interprétation plus précise des faits observés.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) A. VON HIPPEL, *Rev. Mod. Phys.*, 22, 1950, p. 221.
(2) S. ROBERTS, *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 890.

MAGNÉTISME. — *Sur les lois de l'augmentation irréversible d'aimantation produite par des cycles thermiques.* Note (*) de M. **Osamu Yamada**, transmise par M. Louis Néel.

Dans le domaine de Rayleigh, la variation irréversible de l'aimantation due à l'échauffement ou au refroidissement, sur la courbe de première aimantation, est proportionnelle à la valeur de l'aimantation et à l'amplitude de la variation de température.

Ainsi que nous l'avons montré, dans une Note antérieure [1], on observe toujours sur la courbe de première aimantation une augmentation d'aimantation due à la variation de la température de l'échantillon quel que soit le sens de cette variation. Si la température T_a est inférieure à la température T_b, en désignant par $X(T_a T_b)$ l'effet de l'échauffement et par $X(T_b T_a)$ l'effet du refroidissement, nous obtenons

(1) $$X(T_a T_b) = J(\underline{T_a} T_b) - J(\underline{T_a T_b}),$$

(2) $$X(T_b T_a) = J(\underline{T_b} T_a) - J(\underline{T_b T_a}),$$

(3) $$X(T_a T_b) = J(\underline{T_b T_a} T_b) - J(\underline{T_b T_a T_b}), \quad \ldots,$$

où nous représentons d'une manière générale par $J(\underline{T_a T_b T_c \ldots} T_e)$ une valeur d'aimantation à la température T_e, les températures soulignées représentant les températures successives de l'échantillon avant l'application d'un champ magnétique, la première température indiquée étant toujours celle de la désaimantation. Par exemple $J(\underline{T_b, T_a}, T_b)$ correspond au processus suivant : désaimantation à la température T_b, refroidissement à T_a, puis application du champ magnétique et réchauffement à T_b dans ce même champ, tandis que $J(\underline{T_b T_a T_b})$ représente l'aimantation isotherme obtenue en appliquant le champ à la température T_b, après que, dans un champ nul, l'échantillon ait été désaimanté à T_b, refroidi à T_a, et finalement ramené à la température T_b.

Lorsqu'on trace les valeurs de X en fonction de la valeur moyenne de l'aimantation obtenue avant variation de la température sous champ et de l'aimantation correspondant au deuxième terme de la différence définissant X, on obtient des droites correspondant chacune à une valeur déterminée de la différence $T_b - T_a$. Sur la figure 1, nous avons représenté des résultats correspondant à la formule (3), pour un acier mi-doux ($H_c = 16$ Oe) : en abscisse on a porté

$$\frac{1}{2} J(\underline{T_b, T_a}) + \frac{1}{2} J(\underline{T_b, T_a, T_b}).$$

La figure 2 donne les valeurs de $X(T_a T_b)$ ou $X(T_b T_a)$ en fonction de la différence $T_b - T_a$: on remarque encore que les points sont alignés sur la même droite, qu'il s'agisse d'un refroidissement ou un échauffement.

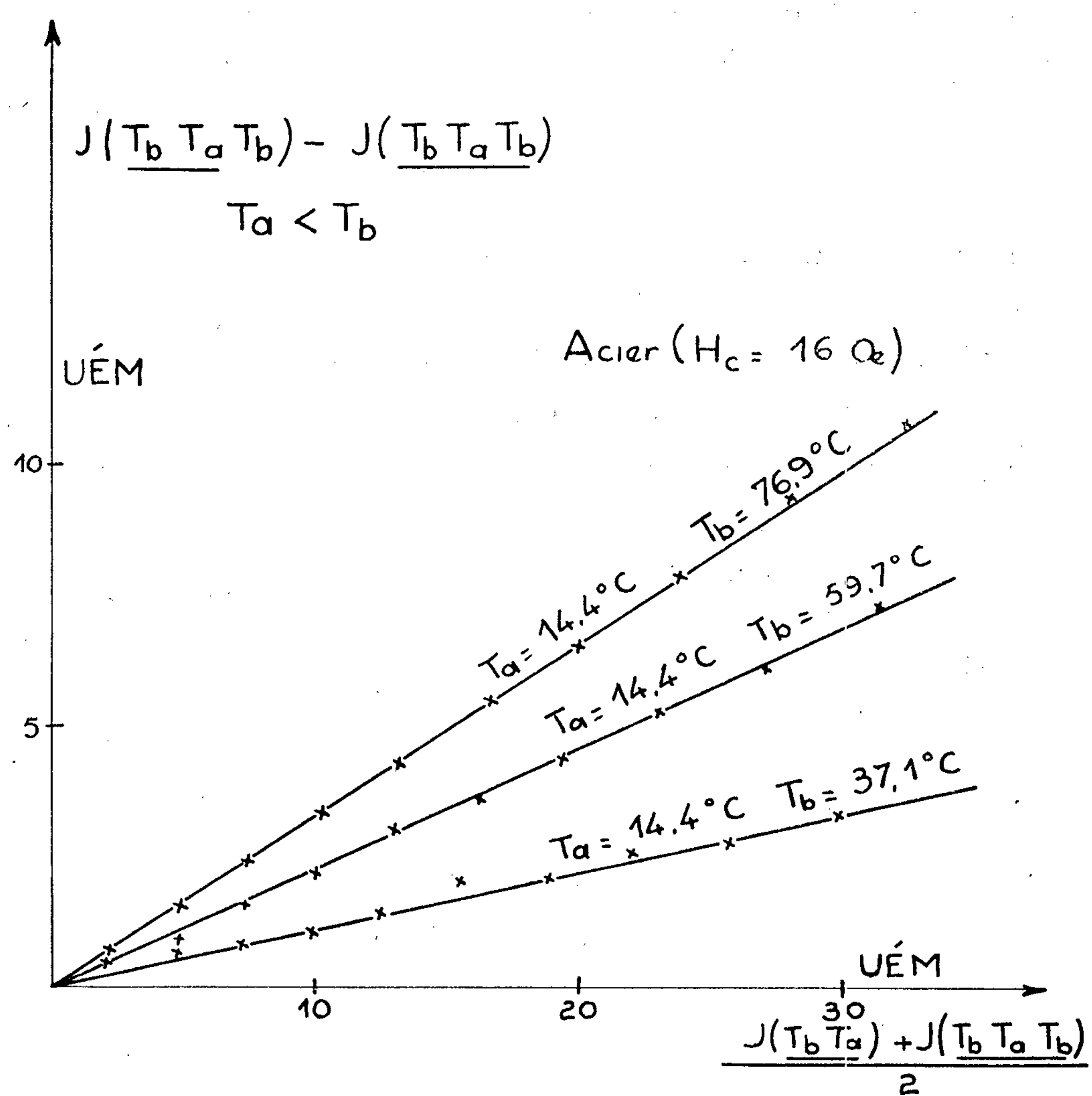

J(Tb Ta Tb) – J(Tb Ta Tb)
Ta < Tb
UÉM
Acier (Hc = 16 Oe)
Ta = 14.4°C Tb = 76.9°C
Ta = 14.4°C Tb = 59.7°C
Ta = 14.4°C Tb = 37.1°C
10
5
10
20
30
UÉM
J(Tb Ta) + J(Tb Ta Tb)
2

Fig. 1.

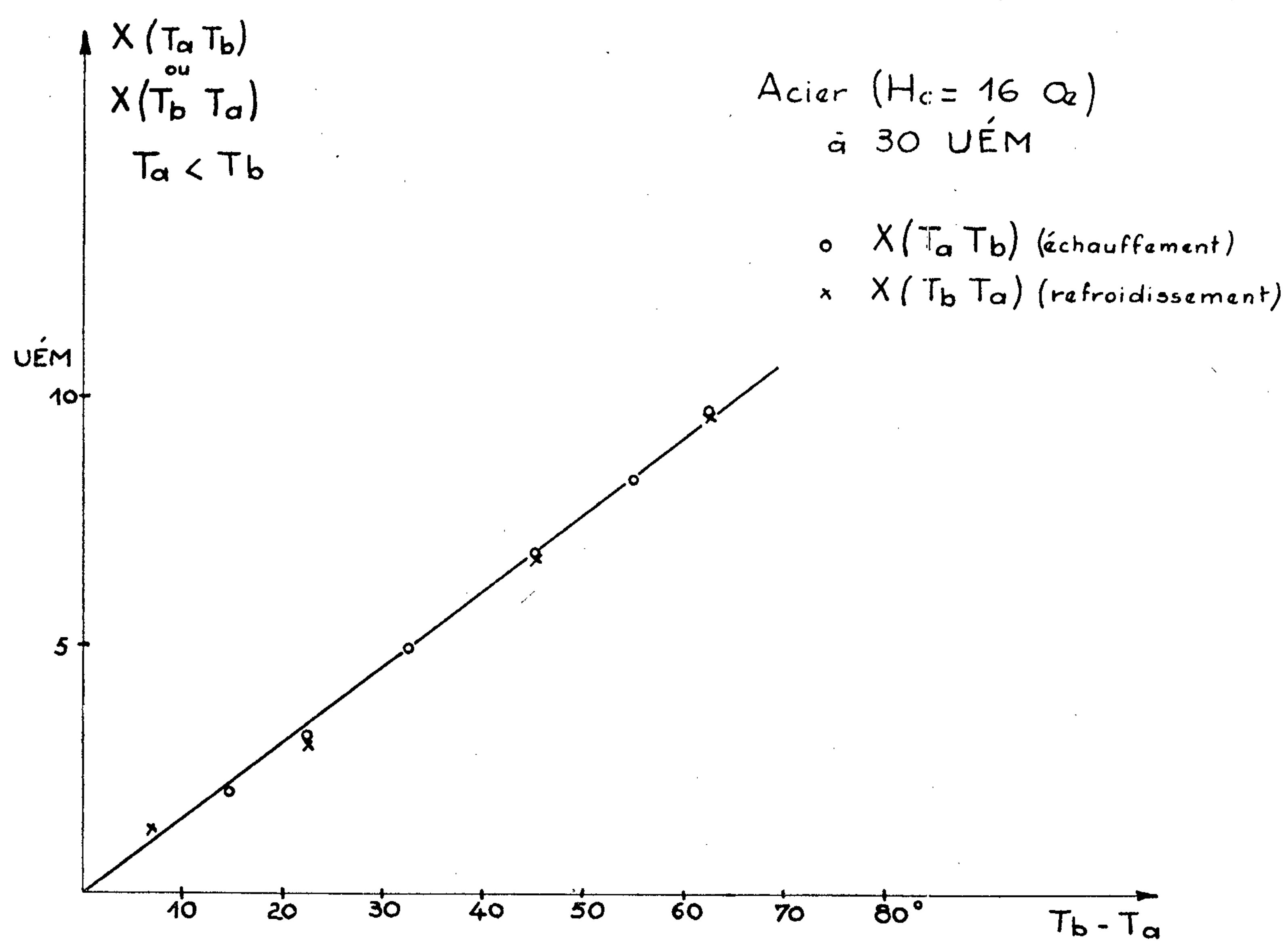

X (Ta Tb)
ou
X (Tb Ta)
Ta < Tb
Acier (Hc = 16 Oe)
à 30 UÉM
o X (Ta Tb) (échauffement)
x X (Tb Ta) (refroidissement)
UÉM
10
5
10
20
30
40
50
60
70
80°
Tb - Ta

Fig. 2.

Par conséquent, compte tenu de la proportionnalité à l'aimantation observée sur la figure 1, $X(T_a T_b)$ et $X(T_b T_a)$ peuvent se représenter par la formule suivante :

$$X(T_a T_b) = X(T_a T_a) = k_x JT, \tag{4}$$

où l'on désigne par T la différence entre les deux températures T_a et T_b et par k_x une constante.

D'après des résultats expérimentaux sur un acier mi-doux ($H_c = 16$ Oe), nous avons obtenu : $k_x = 5,1 . 10^{-3}$. Après un traitement sous hydrogène à 1 000° C, le même échantillon a son champ coercitif divisé environ par 10 ($H_c = 1,54$ Oe) et l'on a $k_x = 2,2 . 10^{-3}$; dans ce cas l'amplitude du phénomène diminue seulement à peu près de moitié.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4313.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble.*)

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE. — *Mesure du temps de relaxation* T_1 *par modulation du champ radiofréquence* H_1 *et détection de la variation d'aimantation selon le champ directeur*. Note (*) de MM. **Jacques Hervé** et **Jacques Pescia**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Si l'on sature la résonance en appliquant un champ radiofréquence H_1 suffisamment intense, une variation de l'amplitude de H_1 produira une variation du facteur de saturation; il en résultera une variation de la composante M_z de l'aimantation, selon le champ directeur. On pourra donc recueillir, dans une bobine d'axe Oz située au voisinage de l'échantillon, un signal proportionnel à dM_z/dt.

Whitefield et Redfield ont fait une expérience dans ce sens ([1]) en modulant le champ H_1 en amplitude à 280 c/s. Nous proposons ici de moduler à une fréquence beaucoup plus grande, dépassant l'inverse des temps de relaxation (10 MHz environ dans la pratique). Dans ces conditions le signal induit dans la bobine subira une nette variation.

La présente Note a pour but de montrer que l'étude de cette variation permet la mesure du temps de relaxation T_1. Nous donnerons la marche à suivre pour déterminer T_1 dans les différents cas de détection possibles.

2. Nous ferons le calcul dans le formalisme de Bloembergen, Purcell et Pound ([2]) pour des spins 1/2. Si l'on appelle n la différence de populations entre les deux états et n_0 la valeur de n à l'équilibre thermique, on sait qu'on a, en l'absence de champ radiofréquence :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1}.$$

En présence d'un champ radiofréquence l'équation précédente devient

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} - 2nP, \tag{1}$$

où P est la probabilité de transition par unité de temps, d'un niveau à l'autre sous l'influence du champ radiofréquence : $P = (1/4)\gamma^2 H_1^2 g(\nu)$ où $g(\nu)$ est la fonction de forme de la raie. Si l'on est à la résonance ($2\pi\nu = \gamma H$), $g(\nu) = (1/2) T_2$ et l'équation (1) devient

$$\frac{dn}{dt} + \frac{n}{T_1}[1 + T_1 T_2 \gamma^2 H_1^2] = \frac{n_0}{T_1}. \tag{2}$$

Supposons que la puissance H. F., et par conséquent H_1^2, soient modulés sinusoïdalement : $T_1 T_2 \gamma^2 H_1^2 = a + b \cos \omega t$.

Effectuons le changement de variables suivant

$$x = \omega t; \qquad \alpha = \frac{1 + a}{\omega T_1}; \qquad \beta = \frac{b}{\omega T_1}; \qquad \gamma = \frac{n_0}{\omega T_1}.$$

L'équation (1) devient alors

$$\frac{dn}{dt} + n(\alpha + \beta \cos x) = \gamma. \tag{3}$$

Cette équation s'intègre par deux quadratures, ce qui donne

$$n = \gamma\, e^{-(\alpha x + \beta \sin x)} \left[\lambda + \int_0^x e^{(\alpha u + \beta \sin u)}\, du \right]. \tag{4}$$

où λ est une constante d'intégration. Le régime stationnaire s'obtiendra en déterminant λ par la condition $n(x) = n(x + 2\pi)$. On trouve

$$\lambda = \frac{\int_0^{2\pi} e^{(\alpha u + \beta \sin u)}\, du}{e^{2\pi\alpha} - 1}.$$

3. Dans la pratique, nous aurons à moduler le champ hyperfréquence avec une fréquence de modulation de l'ordre de 10 MHz. Le taux de modulation réalisable sera toujours petit. Nous effectuerons donc une résolution plus complète de l'équation (3) dans ces conditions, ce qui revient à faire les approximations suivantes : $\beta/\alpha \ll 1$ soit $b \ll (1 + a)$.

On peut alors poser $n = (\gamma/\alpha) + \varepsilon(x)$ et négliger le produit $\varepsilon\beta$:

$$\frac{d\varepsilon}{dx} + \alpha\varepsilon = -\frac{\gamma\beta}{\alpha} \cos x. \tag{5}$$

En intégrant et en repassant aux paramètres et aux variables originaux on trouve :

— un régime transitoire de constante de temps $T_1/(1 + a)$;

— et un régime stationnaire donné par l'équation

$$n = \frac{n_0}{1 + a} + \frac{n_0 b}{1 + a} \frac{\omega T_1}{(\omega T_1)^2 + (1 + a)^2} \left[\sin \omega t - \frac{1 + a}{\omega T_1} \cos \omega t \right]. \tag{6}$$

4. L'amplitude du signal induit dans la bobine pick-up est proportionnelle à dn/dt. Si ce signal subit une détection ordinaire, on mesurera l'amplitude de dn/dt. Avec une détection synchrone on pourra mesurer soit la composante de dn/dt en phase avec la modulation, soit la composante en quadrature. Nous allons examiner dans ces trois cas, la variation du signal en fonction de ω.

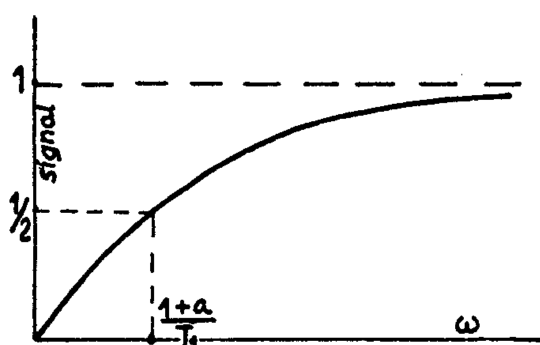


Fig. 1.

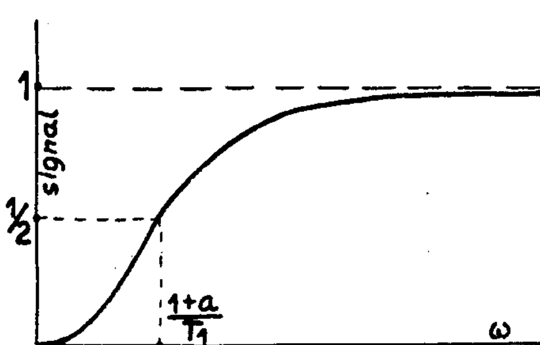


Fig. 2.

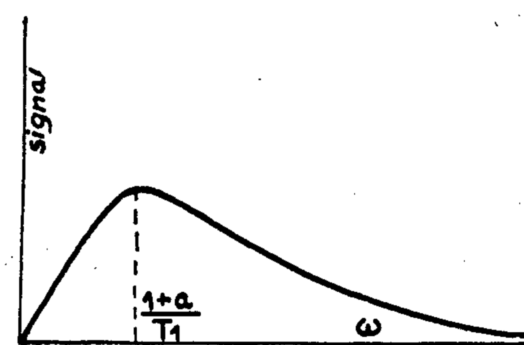


Fig. 3.

1° *Détection de l'amplitude.* — Le signal est proportionnel à

$$\frac{\omega T_1}{\sqrt{(1+a)^2+(\omega T_1)^2}}.$$

La courbe représentative est tracée sur la figure 1. Le point d'ordonnée égale à la moitié de celle de l'asymptote, a pour abscisse $(1+a)/T_1$.

2° *Détection de la composante en phase.* — Elle est proportionnelle à

$$\frac{\omega T_1^2}{(1+a)^2+(\omega T_1)^2}.$$

La courbe représentative de cette fonction de ω est tracée sur la figure 2. Le point d'ordonnée égale à la moitié de celle de l'asymptote, a pour abscisse $(1+a)/T_1$.

3° *Détection de la composante en quadrature.* — Celle-ci est proportionnelle à

$$\frac{\omega T_1}{(1+a)^2+(\omega T_1)^2}.$$

La courbe représentative de la figure 3, montre que cette fois le sommet de la courbe (aisément repérable) a l'abscisse $(1+a)/T_1$. On voit que la quantité $(1+a)/T_1$ peut être déduite de l'une quelconque des courbes des figures 1, 2 et 3. On recommencera la mesure pour d'autres valeurs du champ H_1 et l'on obtiendra $1/T_1$ par extrapolation pour $a=0$. Ceci ne nécessite que des mesures relatives de H_1 (par exemple avec un atténuateur calibré).

5. Nous avons donc démontré qu'il était possible de mesurer T_1 par cette méthode de modulation, sans avoir à faire de mesure absolue du champ radiofréquence H_1. C'est là un point qui nous semble important car l'imprécision de la méthode classique (par saturation de χ'') provient en fait de cette mesure absolue.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) WHITEFIELD et REDFIELD, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 918.

(2) BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND, 73, 1948, p. 679.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE. — *L'influence du champ directeur sur la largeur de raie du diphényl-picryl-hydrasyl en poudre.* Note (*) de M. **You Hing Tchao**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. INTRODUCTION. — On tend aujourd'hui à considérer le diphényl-picryl-hyrosyl (DPPH) comme une substance étalon pour la résonance magnétique; il y a donc intérêt à connaître avec précision sa largeur de raie; or cette largeur dépend de la préparation du produit et de la fréquence du spectrographe. L'influence de la préparation a été étudiée par Lothe et Eia [1]. Ici j'ai étudié l'influence de la fréquence, autrement dit du champ directeur, sur un échantillon cristallisé dans le benzène.

On sait que les monocristaux de DPPH ont un g fortement anisotrope; les travaux de G. Berthet [2] ont montré que l'anisotropie des cycles benzéniques crée un champ moléculaire supplémentaire qui vaut approximativement :

$$\frac{\chi_d H}{N r^3}, \tag{1}$$

où χ_d, susceptibilité diamagnétique moléculaire moyenne $= 200.10^{-6}$ [obtenue par Selwood [3] par une mesure directe de la susceptibilité diamagnétique moléculaire moyenne de l'hydrazine]; H, champ directeur; N, nombre d'Avogadro; r, distance de l'électron à un dipôle équivalent à la molécule.

L'action de ce champ explique bien en ordre de grandeur, l'anisotropie du déplacement du sommet et l'élargissement de la raie de résonance des monocristaux de DPPH lorsqu'on modifie l'orientation de l'axe des cycles benzéniques par rapport à un champ directeur externe bien déterminé. Pour utiliser le DPPH comme étalon, on a avantage à utiliser une poudre pour que le facteur g_{moy} ait une valeur bien définie, indépendante de l'orientation de l'échantillon par rapport à la direction du champ magnétique. L'anisotropie du g du monocristal ne se traduit plus alors que par un élargissement de la raie de la poudre. On peut donc s'attendre à un élargissement de la raie de la poudre quand on augmente le champ directeur H.

2. EXPÉRIENCES. — A. *Méthode.* — Pour éviter toute erreur dans la détermination des largeurs de raie due aux changements de montage nécessaires pour différentes fréquences, j'ai pris les précautions suivantes : j'ai toujours utilisé la même poudre de DPPH et la même quantité, en bref le même échantillon dans toutes les expériences, ceci afin d'éviter des différences de largeur entre les différents DPPH.

En fait la largeur de raie peut varier entre 2,5 et 6 Oe (à 9 400 MHz) suivant le degré de pureté du DPPH. Le champ de balayage de chaque

expérience est déterminé en faisant varier la fréquence du spectrographe de façon que le sommet de la raie se situe à une extrémité puis à l'autre extrémité du balayage. Ces fréquences de résonance sont mesurées par un fréquencemètre hétérodyne.

B. *Montage.* — Pour 12 MHz $< \nu <$ 64 MHz, j'ai réalisé un spectromètre radiofréquence, qui consiste en un oscillateur autodyne et deux paires de bobines d'Helmholtz; l'une crée le champ continu, l'autre le champ alternatif de balayage à 50 p/s.

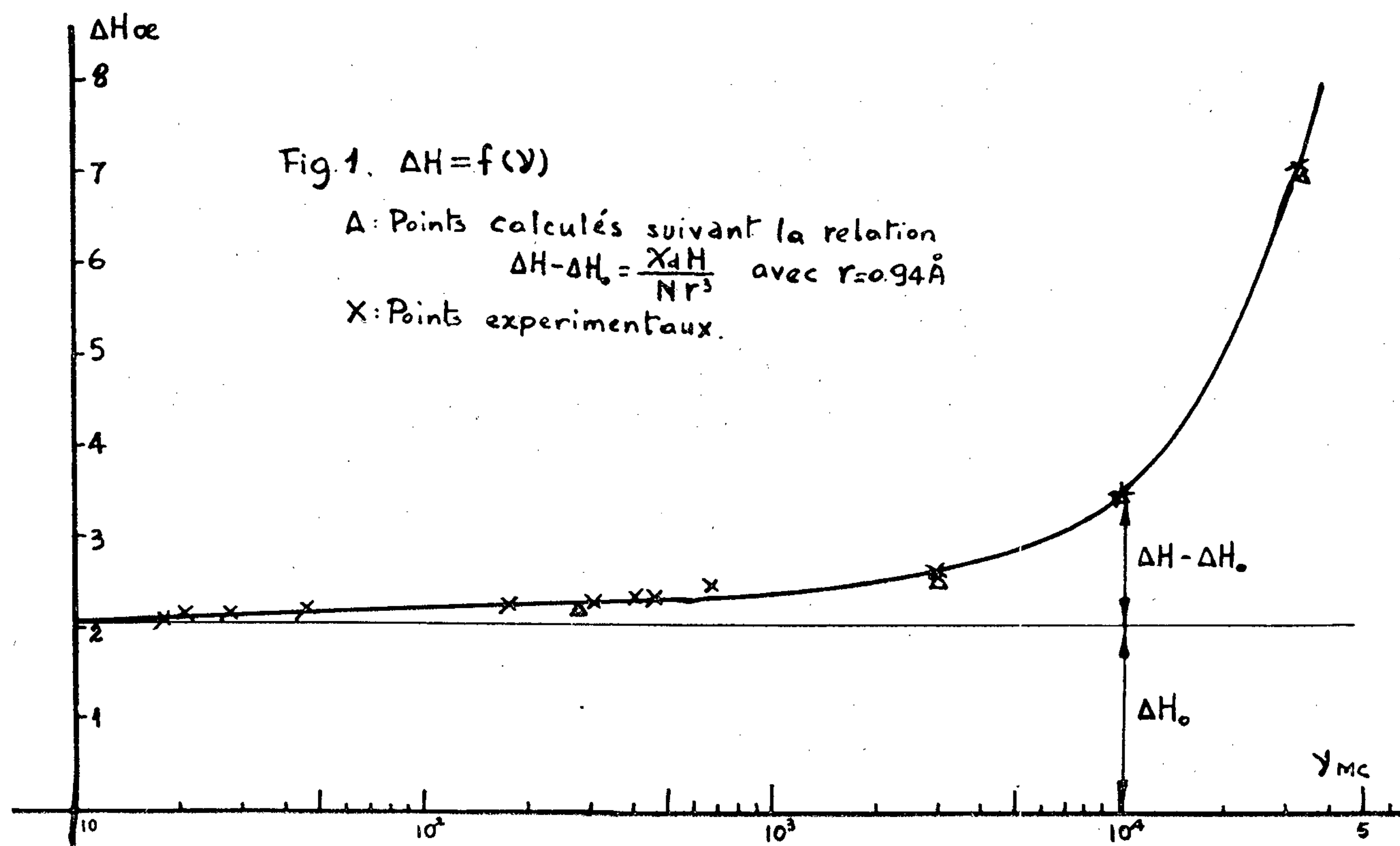


Fig. 1.

Pour 280 $< \nu <$ 662 MHz, j'ai réalisé un spectromètre U. H. F. comportant un générateur U. H. F. (Ferisol, type OS 101 de 100 mW) et une cavité cylindrique reliée au générateur par une ligne adaptatrice d'impédance. L'excitation de la cavité et la détection sont assurées par des boucles de couplage. Pour les fréquences ν = 3 000 MHz, ν = 9 400 MHz et ν = 33 500 MHz, j'ai réalisé des spectromètres hyperfréquences classiques correspondant à ces fréquences ([2]).

3. Résultats obtenus et discussion. — Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 1; on voit que la largeur à mi-hauteur de la raie de résonance électronique de la poudre de DPPH augmente progressivement avec la fréquence.

En fait dans le domaine des bas champs, le champ supplémentaire que crée l'anisotropie diamagnétique des cycles benzéniques est faible; l'anisotropie de g est donc faible, ce qui explique que la raie de résonance est plus étroite (pour ν = 28,3 MHz, ΔH = 2,17 Oe). Par contre dans le domaine des champs forts, l'effet de l'anisotropie diamagnétique des

cycles benzéniques devient fort, l'anisotropie de g augmente et la raie s'élargit (pour $\nu = 9\,400$ MHz, $\Delta H = 3{,}45$ Oe, pour $\nu = 33\,500$ MHz, $\Delta H = 7{,}1$ Oe) (*fig.* 2).

En extrapolant nos résultats pour un champ directeur nul, on trouve une largeur de raie :

$$\Delta H_0 = 2{,}1 \pm 0{,}1 \text{ Oe}.$$

On vérifie que $(\Delta H - \Delta H_0)$ est sensiblement proportionnel à H, en accord

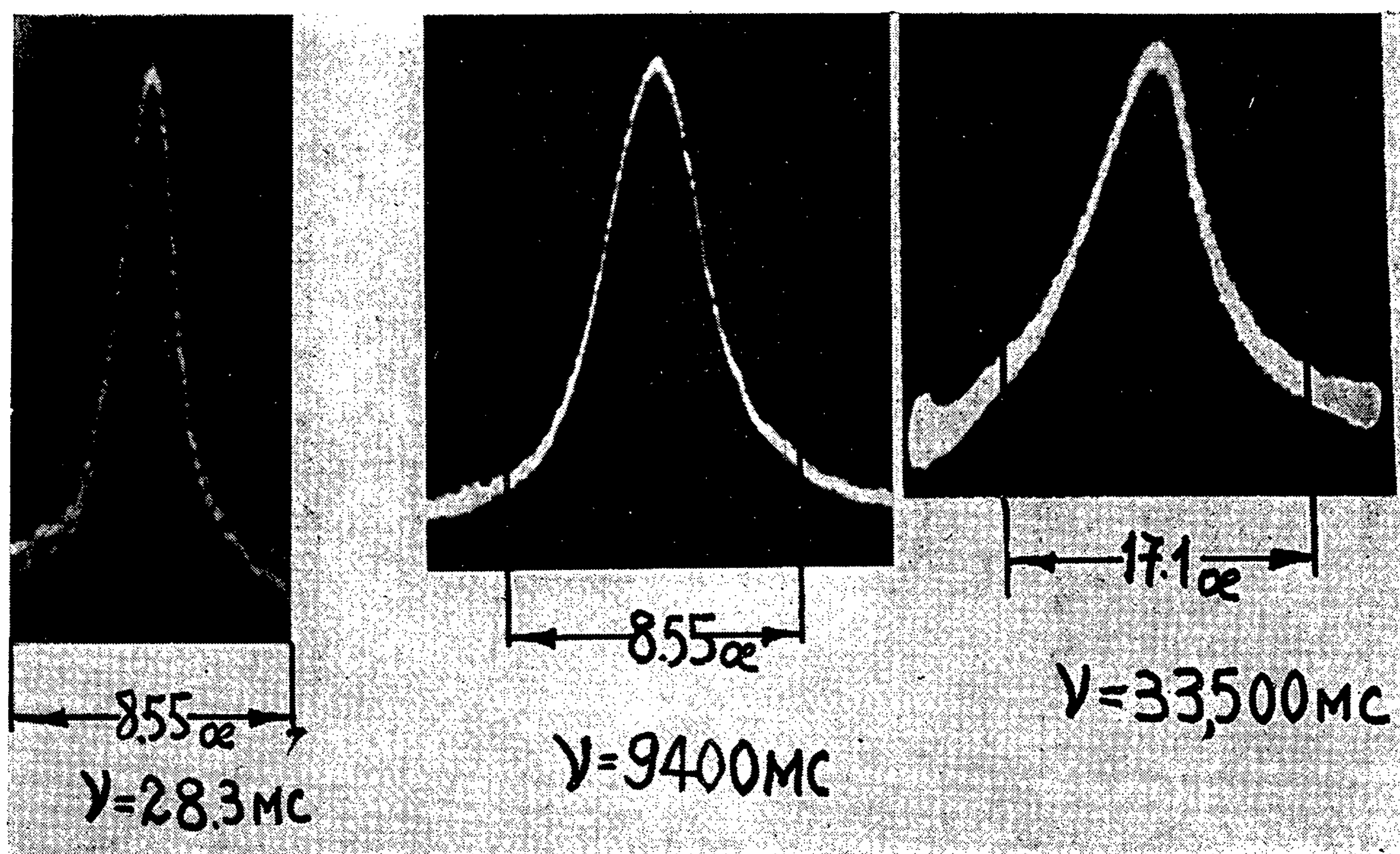


Fig. 2.

avec la relation (1). De mes mesures, on peut déduire la valeur de r, distance moyenne de l'électron au dipôle équivalent à la molécule. Le calcul donne : $r = 0{,}94$ Å.

De plus pour un champ de 12 000 gauss, on voit que le champ supplémentaire que crée l'anisotropie du cycle benzénique est deux fois plus grand que ΔH_0; ainsi il peut être déterminé avec une assez bonne précision.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) P. J. Lothe et G. Eia, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 1525.

(2) G. Berthet, *Thèse*, 25 février 1957.

(3) Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1727.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne*, B. P. nº 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Description des installations d'une station d'enregistrement des variations très rapides du champ magnétique terrestre.* Note (*) de M. **Hugo Fournier**, présentée par M. André Danjon.

La station, qui dépend du Centre d'Études Géophysiques, est équipée de magnétomètres d'induction à barres de mu-métal. Une amplification électronique à très faible bruit de fond permet d'atteindre une sensibilité exceptionnelle qui, pour les variations de période 4,5 s, atteint 1/2 000e de γ par millimètre d'inscription. Trois bandes passantes suffisent à couvrir l'intervalle de périodes allant de 0,025 à 30 s. L'étalonnage s'effectue dans un champ magnétique auxiliaire, particulièrement uniforme, d'amplitude connue et de période variable à volonté.

Sous le nom de variations « rapides » du champ magnétique ou du champ tellurique, les géophysiciens désignent la région du spectre dont les périodes vont de quelques secondes à quelques minutes. Quand on envisage la prospection magnéto-tellurique des structures à proprement parler géologiques [1], c'est-à-dire tant qu'on ne s'intéresse pas aux zones très profondes de l'Ecorce terrestre, le spectre vraiment utile ne va que de quelques centièmes de seconde à quelques secondes. C'est à cette partie du spectre que je réserverai le nom de variations « très rapides ».

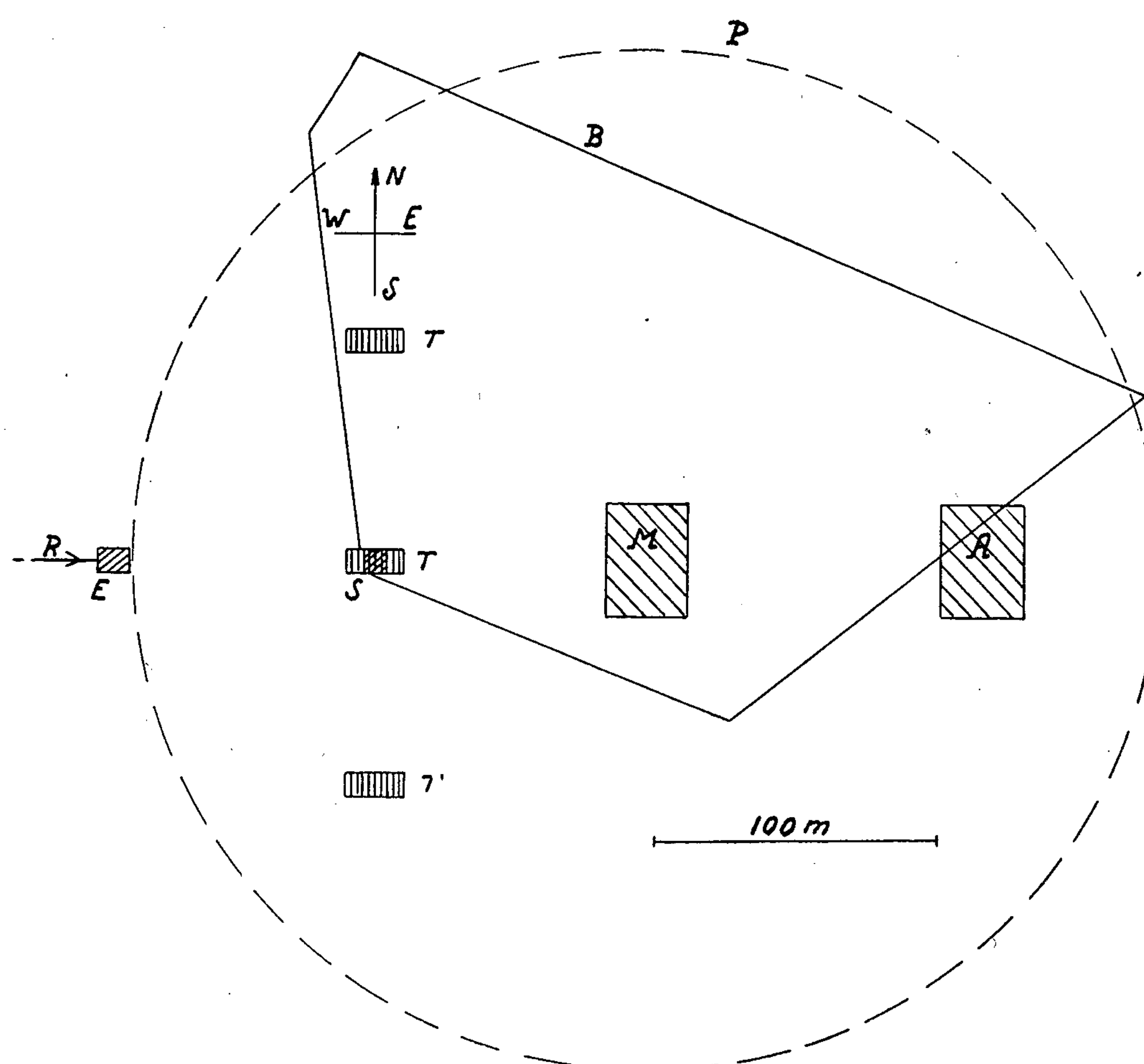
Bien que relativement récente, l'étude des variations « rapides » est actuellement classique. Celle des variations « très rapides » est beaucoup plus délicate, l'amplitude naturelle de ces dernières est en effet beaucoup plus petite. Par ailleurs, les galvanomètres ou oscillographes d'enregistrement, dont les périodes vont être bien plus courtes, seront par conséquent bien moins sensibles. Une amplification électronique poussée deviendra donc indispensable.

Dans ces conditions, il n'était guère indiqué de vouloir construire d'emblée un appareillage industriel mobile, robuste et bien adapté aux exigences de la prospection. C'est dans une station fixe, disposant de larges moyens, que devait d'abord être mis au point l'appareillage et que devaient être étudiés systématiquement, dans cette bande de périodes, l'allure et l'ordre de grandeur des variations magnétiques et telluriques naturelles.

C'est dans le cadre du programme de recherches du Centre d'Études Géophysiques du C. N. R. S. que l'installation a pu prendre forme et se développer à la Station Géophysique du Nivernais. La disposition des appareils, figurée ci-contre, nécessite une superficie d'une dizaine d'hectares.

Il n'est pas difficile d'associer un magnétomètre à induction, un amplificateur et un enregistreur. C'est beaucoup plus malaisé de savoir ce que représentent exactement les tracés obtenus, et même de pouvoir affirmer qu'on a vraiment enregistré le phénomène naturel. Je me suis donc imposé la règle stricte de toujours enregistrer simultanément avec deux appareillages, rigoureusement identiques mais entièrement distincts.

Le spectre des périodes et le niveau du phénomène sont à peu près ceux auxquels on a affaire en matière d'électroencéphalographie. C'est ainsi que j'ai été tout naturellement amené à réaliser une adaptation du remarquable électroencéphalographe Reega VIII d' « Alvar-Electronic ». Cet appareil permet huit inscriptions simultanées, par plumes encreuses, sur une bande de papier se déroulant à volonté aux vitesses de 2,5, 5, 10, 15, 30 et 60 mm/s. Fonctionnant suivant le principe des deux chaînes symétriques, par différentialité, il n'exige pas de point milieu aux enroulements magnétométriques. C'est une grande commodité pour l'enregistrement simultané des variations telluriques et magnétiques. De plus, il présente un niveau de bruit de fond très bas, spécialement étudié.



M, aire de dispersion des magnétomètres; T, zones de prises telluriques; S, cabine de centralisation des signaux; E, cabine d'amplification et d'enregistrement; A, aire de mise en place de l'aimant tournant; R, arrivée du réseau alternatif; P, périmètre de protection des magnétomètres; B, boucles de 4 ha pour l'étude de la composante verticale.

Aux sondes électroencéphalographiques, je substitue un magnétomètre à induction, constitué par une barre de mu-métal (diamètre 3 cm, longueur 1,50 m) sur laquelle peuvent s'enfiler d'une à six bobines amovibles. Je dispose d'un jeu de bobines, géométriquement identiques, comportant des enroulements de fils de diamètres variés (de 0,30 à 0,08 mm) avec un nombre de spires s'échelonnant de 15 000 à 260 000.

L'inscription peut être obtenue directement sur l'appareil Alvar, avec ses plumes encreuses. J'ai la possibilité d'obtenir un enregistrement galvanométrique, dans le même temps que se fait l'enregistrement graphique. Pour cela j'applique au galvanomètre le signal prélevé dans une sortie cathodique à l'avant-dernier étage de l'amplificateur Alvar. En particulier, je me sers de galvanomètres Schlumberger-Picard, d'amortissement critique, de périodes 2,5, 0,5 ou 0,12 s, dont les sensibilités respectives sont de l'ordre de 10^{-9}, 10^{-8} ou 10^{-7} A par millimètre de déviation à 1 m.

J'enregistre les déviations galvanométriques sur une bande de papier photographique, dans un enregistreur Telec qui permet deux vitesses adaptées de déroulement : 7 et 14 mm/s. Pour pouvoir procéder ultérieurement à une analyse harmonique précise, j'utilise aussi la technique du cinéma sonore, sur film de 35 mm, à la vitesse de 25 mm/s. Pour les variations les moins rapides du spectre naturel, j'ai parfois trouvé commode d'enregistrer les déviations galvanométriques, à la plume encreuse, au moyen d'un suiveur de spot double, du type Sefram ou du type Géophysique appliquée, dont les vitesses du papier sont 0,5 et 5 mm/s.

Les nombreuses combinaisons possibles (choix du bobinage, adaptation des constantes de temps de l'amplification, types de galvanomètres) permettent de réaliser toute une variété de bandes passantes appropriées à chaque cas particulier. Par exemple, j'ai utilisé souvent :

1° Ondes de 0,3 à 0,025 s : Bobinage de 45 000 tours, amplificateur Alvar avec constante de temps rapide (0,1 s), enregistrement direct par les plumes encreuses de l'appareil.

2° Ondes de 3 à 0,1 s : Bobinage de 180 000 tours, amplificateur Alvar avec constante de temps moyenne (0,3 s), sortie en avant-dernier étage sur galvanomètre de période 0,5 s, enregistrement sur Telec.

3° Ondes de 30 à 1 s : Bobinage de 1 600 000 tours, amplificateur Alvar avec constante de temps lente (0,7 s), sortie en avant-dernier étage sur galvanomètre de période 2,5 s, enregistrement par suiveur de spot.

Pour étalonner les magnétomètres, il convient de les placer dans un champ magnétique alternatif de période variable et d'amplitude connue. Il est absolument nécessaire que ce champ soit largement uniforme, pour la raison que c'est à partir d'un grand volume que le magnétomètre concentre les lignes de force du champ terrestre. Le champ d'étalonnage est celui d'un aimant tournant très éloigné du magnétomètre (habituellement 120 m, parfois 180 m). La sensibilité « utile » est de l'ordre de 0,001 γ par millimètre d'inscription dans la gamme 0,3 à 0,025 s; de 0,0007 γ dans la gamme intermédiaire, de 0,0005 γ dans la dernière gamme.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) L. Cagniard, *Ann. Géophys.*, 9, 1953, p. 95 et aussi *Handbuch der Physik*, 47, 1956, Springer (Berlin); *Électricité tellurique*, p. 407.

OPTIQUE. — *Réalisation d'une mire de transparence sinusoïdale par filtrage des fréquences spatiales.* Note (*) de MM. **Roger Desprez** et **Jean Pollet**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On décrit une technique de filtrage optique des fréquences spatiales employée pour obtenir, à partir d'une mire d'aires variables, une image photographique dont la transparence est une fonction sinusoïdale d'une de ses coordonnées d'espace.

1. Au cours des dernières années, l'analyse harmonique, déjà utilisée pour étudier la transmission des signaux électroniques, a été appliquée avec succès à l'optique ([1]). Elle permet de prévoir la réponse d'un système optique, électro-optique ou même, avec certaines précautions, photographique, à un signal quelconque, dès que l'on en connait la réponse à tout signal sinusoïdal en fonction de sa fréquence. L'étude de la formation, la transmission ou la réception des images par divers systèmes, conduit alors à l'emploi d'objets plans (éclairés uniformément) dont la transparence en un point M repéré par ses coordonnées x et y est une fonction sinusoïdale de x et indépendante de y. Nous appellerons un tel objet mire de transparence sinusoïdale ou mire de type A.

En raison des nombreuses difficultés de réalisation d'une mire A, les expérimentateurs ont utilisé soit des mires non sinusoïdales en effectuant une analyse harmonique ([2]), soit des systèmes de franges d'interférences ([3]), soit enfin des mires d' « aires sinusoïdales » dénommées ci-après mires de type B ([4]), ([5]). Dans celles-ci, des éléments opaques de faibles dimensions recouvrent partiellement une surface transparente de façon que, dans une bande étroite parallèle à Oy, l'aire recouverte soit une fonction sinusoïdale de l'abscisse x. Avec les dispositifs expérimentaux couramment utilisés, l'image aérienne de la mire est explorée en intégrant les éclairements d'une bande étroite parallèle à Oy : le récepteur photoélectrique par exemple est placé derrière une fente. Dans ces conditions, il est possible de remplacer la mire A de transparence continûment variable par une mire B d'aires variables. La figure 1 montre un fragment d'une bande qui, répétée de nombreuses fois parallèlement à elle-même et jointivement, fournit un exemple de mires B. Cependant, les mires de type B ne sont pas toujours utilisables, en particulier lorsque le récepteur n'intègre pas totalement suivant la direction Oy : c'est le cas de l'émulsion photographique.

2. Nous avons réalisé une mire A à partir d'une mire B par filtrage optique, dans la direction Oy, de la fréquence de répétition (et de ses multiples entiers) du demi-motif représenté à la figure 1, sans altérer les fréquences de la direction Ox. Ce filtrage est obtenu sur l'image de la mire B donnée par un objectif photographique, en plaçant au contact de

la lentille frontale de ce dernier une fente de largeur l et de longueur L, parallèle à l'axe Ox de l'objet (*fig.* 2). En effet, pour une bande de l'objet comprise entre les abscisses x_0 et $x_0 + \Delta x$, la répartition des luminances en fonction de y se réduit à une série de créneaux de période p, dont la largeur est une fonction sinusoïdale de l'abscisse x_0 choisie. La transformée de Fourier ou spectre de cet élément d'objet est $\sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n \delta_{n\nu_0}$, où A_n est un coefficient ne dépendant que de n, et où $\delta_{n\nu_0}$ représente la distribution de Dirac au point $n\nu_0$, ν_0 étant la fréquence $1/p$ (*fig.* 3). Le coefficient A_0, proportionnel à la largeur des créneaux, est une fonction sinusoïdale de



FIG. 1

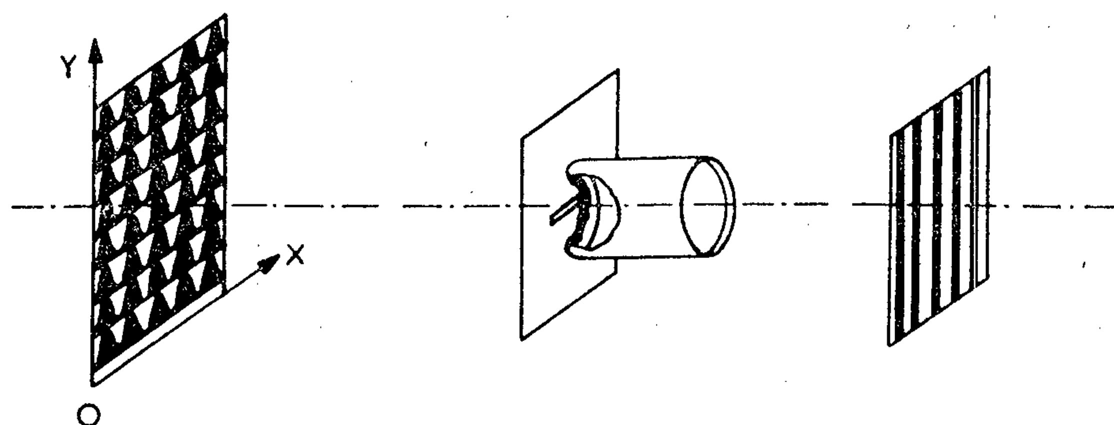


FIG. 2

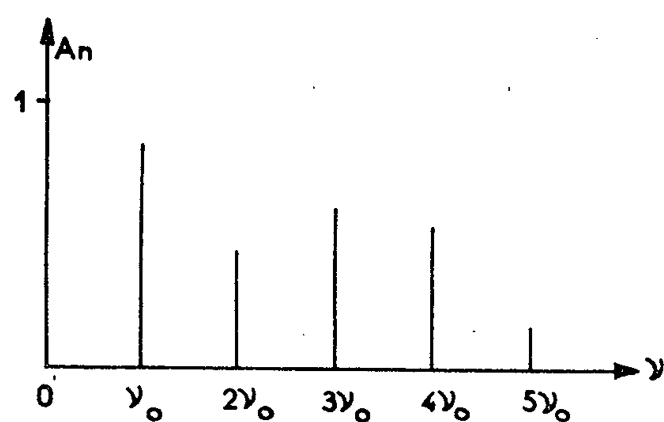


FIG. 3

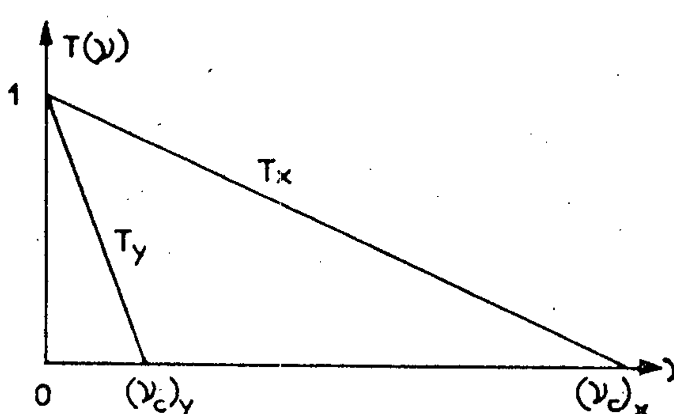


FIG. 4

l'abscisse x_0. La fente, qui a été utilisée dans l'expérience schématisée à la figure 2, constitue un filtre dont les transmissions T_x et T_y des fréquences respectives des directions Ox et Oy sont représentées sur la figure 4. Les fréquences de coupure ν_c sont données par $(\nu_c)_x = L/\lambda D$ et $(\nu_c)_y = l/\lambda D$, où λ désigne la longueur d'onde de la lumière utilisée et D la distance objectif-image.

Comme le filtrage s'effectue indépendamment dans les directions Ox et Oy, on choisit les dimensions L et l de la fente de manière à filtrer toutes les fréquences de la direction Oy contenues dans l'image géométrique, sauf la composante continue, sans altérer les fréquences de la direction Ox. Dans l'image obtenue avec ce filtrage, l'éclairement est uniforme sur une parallèle à Oy, mais varie sinusoïdalement suivant Ox. L'image filtrée est enregistrée photographiquement dans les conditions de rendu exact des valeurs. Le cliché final constitue la mire A de transparence sinusoïdale.

3. Dans le procédé qui vient d'être décrit, c'est la diffraction de la lumière par la fente étroite qui introduit une tache de diffusion responsable du filtrage. Il est possible de créer une tache de diffusion par d'autres moyens : la défocalisation, par exemple. Avec une pupille circulaire, le filtrage s'effectue également dans les deux directions Ox et Oy. Avec une pupille rectangulaire dont la longueur est parallèle à Oy, la profondeur de foyer dans la direction Ox est plus grande que dans la direction Oy. Le filtrage est alors rendu partiellement sélectif. Il peut même être totalement sélectif en plaçant convenablement devant l'objectif une lentille cylindrique [5]. On peut alors obtenir à la fois une mise au point nette dans la direction Ox et une défocalisation dans la direction Oy.

4. D'autre part, bien que le fait de limiter une fonction sinusoïdale reviennent à y introduire des fréquences parasites, il est possible de déterminer la transmission d'un système à partir d'une mire limitée. La précision du résultat obtenu avec une telle mire est d'autant meilleure qu'un domaine de la tache de diffusion de mêmes dimensions que l'image géométrique de la mire contient une plus grande fraction de l'énergie totale de la tache.

Nous avons donc pu juxtaposer dans la mire réalisée 12 mires élémentaires dont les fréquences sont en progression arithmétique. Du fait que le filtrage est unidirectionnel, il est possible d'inclure les 12 mires de fréquences différentes sur la même mire B, soumise ensuite à l'opération de filtrage. Une seule exploration de l'image de la mire A permet alors d'obtenir 12 valeurs de la transmission du contraste d'un objectif ou d'une émulsion photographique.

5. Le contrôle qualitatif des mires A obtenues est effectué à l'aide d'un analyseur harmonique optique [6].

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) P. M. Duffieux, *L'intégrale de Fourier et ses applications à l'optique*, 1946; E. W. H. Selwyn, *Phot. J.*, 88 B, 1948, p. 6 et 46; P. Elias, D. S. Grey et D. Z. Robinson, *J. Opt. Soc. Amer.*, 42, 1952, p. 127; O. H. Shade, *Nat. Bur. Stand.*, Circular n° 526, 1954, p. 231; R. V. Shack, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 56, 1956, p. 245.

(2) P. Lacomme, *Acta Electronica*, 2, 1958, p. 263.

(3) L. Falla, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 25, 1956, p. 167; H. H. Hopkins, *Proc. Phys. Soc.*, B 70, 1957, p. 449.

(4) P. Lindberg, *Optica Acta*, 1, 1954, p. 80; R. L. Lamberts, *J. Opt. Soc. Amer.*, 48, 1958, p. 490; D. R. Herriott, *J. Opt. Soc. Amer.*, 48, 1958, p. 968; K. Murata, *J. Appl. Phys. Japan*, 28, 1959, p. 276.

(5) R. L. Lamberts, *J. Opt. Soc. Amer.*, 49, 1959, p. 425.

(6) J. Gaultier du Marache, *Cah. Phys.*, 6, n° 39, 1952, p. 5 et n° 40, 1952, p. 29.

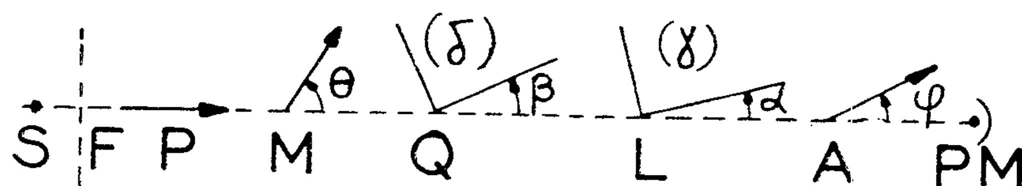
(*Laboratoires de Recherches, Société Kodak Pathé,*
30, *rue des Vignerons, Vincennes.*)

OPTIQUE. — *Polarimètre photoélectrique à lame de phase tournante.* Note de MM. **Joseph Leray** et **Gaston Scheibling**, transmise par M. Gabriel Foëx.

On décrit un polarimètre photoélectrique dans lequel le courant de la photocellule est modulé par une lame faiblement biréfringente tournant dans son plan à vitesse constante; la rotation optique cherchée résulte soit d'une mesure d'amplitude soit d'une mesure de phase, par une méthode de zéro, linéaire en fonction de l'angle d'erreur.

Le dispositif de modulation du faisceau lumineux par une lame de phase tournante, que nous avons préconisé pour l'étude des milieux faiblement biréfringents (1) peut être utilisé pour la mesure du pouvoir rotatoire des milieux optiquement actifs.

En effet, plaçons successivement entre deux prismes polarisants P et A le milieu étudié M, une lame biréfringente Q montée sur un cercle divisé et une lame biréfringente L.



Si l'on néglige la lumière parasite, le flux lumineux Φ reçu par le photomultiplicateur PM est donné par l'expression

$$(1)\quad 2\frac{\Phi}{\Phi_0}=1+\frac{1}{4}(1+\cos\gamma)[(1+\cos\delta)\cos 2(\theta-\varphi)+(1-\cos\delta)\cos 2(2\beta+\theta+\varphi)]$$
$$+\frac{1}{4}(1-\cos\gamma)[(1+\cos\delta)\cos(4\alpha+2\theta+2\varphi)+(1-\cos\delta)\cos(4\alpha-4\beta-2\theta+2\varphi)]$$
$$-\underline{\sin\delta\sin\gamma\sin 2(\theta+\beta)\sin 2(\alpha+\varphi)}$$

dans laquelle θ, β, α et φ sont les azimuts, rapportés à la direction du vecteur polarisé incident, de la vibration issue de M, des axes lents des lames Q et L et de la vibration fournie par A, δ et γ les angles de phase de Q et L, Φ_0 le flux lumineux à la sortie du polariseur, en présence du filtre monochromateur.

Si l'on fait tourner L d'un mouvement uniforme, c'est-à-dire si $\alpha=\omega t$, Φ contient :

— un terme non modulé représentant l'éclairement permanent du PM; on le diminuera en plaçant A à l'extinction par rapport à la direction $\theta(\theta-\varphi=\pi/2)$, ce qu'on peut se contenter de faire d'une manière approchée puisque le terme constant est du second ordre en $\theta-\varphi$;

— une composante sinusoïdale de pulsation 4ω;

— un signal alternatif de pulsation 2ω, qui sera sélectionné par un amplificateur sélectif.

La mesure consiste à tourner la lame Q d'un angle $\beta = -\theta$ de manière à annuler l'amplitude du signal; c'est donc une méthode de zéro; en outre, au voisinage du réglage correct, la valeur efficace du signal

$$\Phi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_0 (\theta + \beta) \sin\delta \sin\gamma$$

est proportionnelle à l'erreur angulaire $\theta + \beta$.

Le rapport signal sur bruit de fond est proportionnel à

$$\frac{S}{B} \simeq \sqrt{2} \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{4}} \Phi_0^{\frac{1}{2}} (\theta + \beta) \sin\delta \, R, \qquad \text{avec} \quad R = \frac{\sin\gamma}{(1 - \cos\gamma)^{\frac{1}{2}}};$$

On l'améliorera en prenant γ aussi petit que le permettent les qualités du montage optique et en choisissant pour Q une lame quart d'onde ($\delta = \pi/2$).

Un cas particulier intéressant est celui où Q et L sont des lames demi-onde ($\delta = \gamma = \pi$), l'axe lent de Q étant parallèle à la vibration issue de P ($\beta = 0$); l'ensemble de ces deux lames est équivalent à un rotateur qui fait tourner de -2α la vibration rectiligne reçue; dans ces conditions, la formule (1) se réduit à

$$(2) \qquad 2\frac{\Phi}{\Phi_0} = 1 + \cos 2(2\alpha + \varphi - \theta).$$

Dans certains polarimètres ([2]) on fait tourner l'analyseur ($\varphi = \omega t$); il semble préférable de faire tourner la lame L ($\alpha = 1/2\,\omega t$), celle-ci, en mica par exemple, étant simplement fixée à l'extrémité de l'arbre creux d'un petit moteur synchrone. La mesure consiste alors à mettre en évidence la phase $\varphi - \theta$ du signal et à l'annuler par rotation de l'analyseur.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) J. Leray et G. Scheibling, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 349.

(2) O. Schönrock et E. Einsporn, *Phys. Z.*, 37, 1936, p. 1; H. Rudolph, *J. Opt. Soc. Amer.*, 45, 1955, p. 50.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Intégration numérique de l'équation des trajectoires paraxiales en Optique électronique.* Note (*) de Mlle **Renée Lapeyre** et M. **Michel Laudet**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Établissement de deux formules du type de Runge-Kutta permettant l'intégration numérique de l'équation des trajectoires paraxiales en Optique électronique des systèmes de révolution.

Le calcul numérique des trajectoires paraxiales, en Optique électronique des systèmes de révolution ou des systèmes cylindriques, peut se ramener (1) à un problème de conditions initiales pour une équation différentielle du second ordre, de la forme

$$\text{(E)} \qquad y'' + f(x)\,y = 0.$$

La fonction $f(x)$ liée à la topographie du champ est le plus souvent connue sous la forme d'une table de ses valeurs numériques.

Nous nous proposons dans cette Note d'établir des formules d'approximation permettant de calculer y et y' avec des erreurs négligeables devant celles provenant de l'imprécision avec laquelle $f(x)$ est connue.

Soit, dans l'intervalle d'intégration (ab), $y(x)$ la solution de l'équation différentielle (E) définie par les conditions initiales suivantes :

$$y(a) = y_0, \qquad y'(a) = y'_0.$$

Décomposons l'intervalle (ab) en intervalles partiels au moyen de points d'abscisses respectives $x_0, x_1, \ldots, x_n$.

Désignons par y_n la valeur approchée de la fonction obtenue par le calcul pour $y(x_n)$ et par $y_n(x)$ l'intégrale de l'équation définie par le point (x_n, y_n) et la dérivée y'_n en ce point.

Posons

$$y_n^{(n)}(x_n) = y_n^{(n)} \qquad \text{et} \qquad f(x_n) = f_n,$$

y_{n+1} se calcule à partir de la valeur approchée y_n obtenue pour $y(x_n)$ par les formules générales suivantes :

$$y_{n+1} = y_n + h y'_n + \frac{h^2}{2} \sum_{j=0}^{q-1} B_{qj}\, y''_{nj},$$

$$y'_{n+1} = y'_n + h \sum_{j=0}^{q} A_j\, y''_{nj}$$

en considérant dans l'intervalle fermé $[x_n, x_{n+1}]$, $q - 1$ valeurs intermédiaires :

$$y_{ni} = y_n + h\theta_i y'_n + \frac{h^2}{2} \sum_{j=0}^{i-1} B_{ij}\, y''_{nj} \qquad (0 < i < q),$$

avec

$$x_{ni} = x_n + \theta_i h, \qquad y''_{nj} = -f(x_{nj})\, y_{nj}$$

et

$$x_{n0} = x_n, \qquad y_{n0} = y_n, \qquad y''_{n0} = y'_n,$$

q désigne l'ordre de la méthode; θ_i, B_{ij} et A_{ij} sont des paramètres.

Le pas h étant assimilé à un infiniment petit, on peut trouver des relations liant les paramètres telles que les parties principales des erreurs sur un pas :

$$\varepsilon_{n+1} = y_{n+1} - y_n(x_{n+1}) \qquad \text{et} \qquad \varepsilon'_{n+1} = y'_{n+1} - y'_n(x_{n+1})$$

soient d'ordre α et β respectivement.

Le nombre des relations ainsi que α et β dépendent de l'ordre q de la méthode.

Nous nous limiterons ici à l'étude de $q = 2$.

Le choix : $\alpha = 4$ et $\beta = \alpha - 1 = 3$ correspond à la solution

$$\theta_1 = 1;$$

$$B_{10} = 0, \qquad B_{20} = \frac{2}{3}, \qquad B_{21} = \frac{1}{3};$$

$$A_0 = \frac{1}{2}, \qquad A_1 = \frac{1}{2};$$

d'où l'on déduit les formules

$$(1) \qquad \begin{cases} y_{n+1} = y_n \left\{ 1 - \dfrac{h^2}{6}(2f_n + f_{n+1}) \right\} + y'_n h \left\{ 1 - \dfrac{h^2}{6} f_{n+1} \right\}, \\ y'_{n+1} = -y_n \dfrac{h}{2}(f_n + f_{n+1}) + y'_n \left\{ 1 - \dfrac{h^2}{2} f_n \right\}. \end{cases}$$

On obtiendra une meilleure précision pour $\alpha = 5$ et $\beta = \alpha - 1 = 4$; on a, dans ce cas,

$$\theta_1 = \frac{1}{2};$$

$$B_{10} = \frac{1}{4}, \qquad B_{20} = \frac{1}{3}, \qquad B_{21} = \frac{2}{3};$$

$$A_0 = \frac{1}{6}, \qquad A_1 = \frac{4}{6}, \qquad A_2 = \frac{1}{6};$$

d'où l'on déduit

$$(2) \qquad \begin{cases} y_{n+1} = y_n \left\{ 1 - \dfrac{h^2}{6}\left(f_n + 2f_{n+\frac{1}{2}} - \dfrac{h^2}{4} f_n f_{n+\frac{1}{2}}\right) \right\} + y'_n h \left\{ 1 - \dfrac{h^2}{6} f_{n+\frac{1}{2}} \right\}. \\ y'_{n+1} = -y_n \dfrac{h}{6} \left\{ f_n + 4f_{n+\frac{1}{2}} - \dfrac{h^2}{2} f_n f_{n+\frac{1}{2}} \right\} + y'_n \left\{ 1 - \dfrac{h^2}{3} f_{n+\frac{1}{2}} \right\} - \dfrac{h}{6} f_{n+1} y_{n+1}, \end{cases}$$

Les formules (1) ne font intervenir que les valeurs de $f(x)$ aux bornes de l'intervalle $[x_n, x_{n+1}]$ tandis que les formules (2) exigent la connaissance supplémentaire de $f_{n+(1/2)} = f[x_n + (h/2)]$; il sera donc nécessaire d'interpoler la fonction $f(x)$ à l'intérieur de chaque pas en utilisant par exemple la formule de dichotomie.

Les formules (1) et (2) ont été appliquées à l'intégration de l'équation différentielle (E) en prenant pour $f(x)$ la fonction dite de Glaser $f(x) = 3/(1 + x^2)^2$.

Les deux trajectoires correspondent respectivement aux conditions initiales :

$$x_0 = 0, \quad y_0 = 1, \quad y' = 0 \quad \text{(trajectoire I)};$$
$$x_0 = 0, \quad y_0 = 0, \quad y'_0 = 1 \quad \text{(trajectoire II)}.$$

Les calculs ont été effectués sur l'Ordinateur 650 I. B. M. de l'Institut de Calcul numérique de Toulouse en prenant un pas $h = 0{,}01$.

TRAJECTOIRE I.

			Formule (1).		Formule (2).	
x.	y_{exact}.	$-y'_{exact}$.	$10^{-10}\,\Delta y$.	$10^{-10}\,\Delta y$.	$10^{-10}\,\Delta y$.	$10^{-10}\,\Delta y$.
0,00 ...	1,000 000 000 0	0,000 000 000 0	000 000	000 000	000	000
0,20 ...	0,941 357 448 6	0,573 262 548 8	010 202	117 243	012	160
0,40 ...	0,779 920 420 3	1,101 171 942 8	050 012	293 365	075	443
0,60 ...	0,548 795 472 4	1,271 107 160 4	127 099	472 898	185	620
0,80 ...	0,281 112 771 3	1,386 518 276 2	234 457	588 449	315	663
1,00 ...	0,000 000 000 0	1,414 213 562 3	357 606	633 139	445	635

TRAJECTOIRE II.

			Formule (1).		Formule (2).	
x.	y_{exact}.	y'_{exact}.	$10^{-10}\,\Delta y$.	$10^{-10}\,\Delta y'$.	$10^{-10}\,\Delta y$.	$10^{-10}\,\Delta y'$.
0,00 ...	0,000 000 000 0	1,000 000 000 0	00 000	00 000	000	000
0,20 ...	0,196 116 135 1	0,942 866 034 3	01 955	26 181	024	217
0,40 ...	0,371 390 676 3	0,800 419 940 4	11 507	64 543	078	297
0,60 ...	0,514 495 755 4	0,630 509 504 2	25 558	67 646	135	265
0,80 ...	0,624 695 047 5	0,476 139 517 9	36 595	38 458	181	199
1,00 ...	0,707 106 781 1	0,353 553 390 5	40 501	02 352	215	142

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) G. DUPOUY, *Éléments d'Optique électronique*, Paris, A. Colin, 1951.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre de bandes ultraviolet de la molécule* Au Mg. Note (*) de M. **Jean Schiltz**, présentée par M. Jean Lecomte.

J'ai repris les études de J. Ruamps [1] sur les composés de l'or et des alcalino-terreux à haute température. J'ai observé en particulier deux spectres de bandes dans l'ultraviolet, dont l'un au moins doit être attribué à la molécule Au Mg.

1. Le spectre a été obtenu en absorption avec une lampe Chalonge comme source continue dans l'ultraviolet. L'enceinte du four de King, analogue à celle de Ruamps, utilise les mêmes faces terminales; mais le tube de carbone, qui constitue le four, a 160 mm de longueur au lieu de 80. Avec le même spectrographe (un appareil Hilger E_2 type medium), j'ai employé le film Kodak Tri X.

Le four, étant monté et vide, était d'abord chauffé dans l'argon sous quelques millimètres de pression à 2 000° K pendant une demi-heure; puis, après remplissage d'argon à 3 ou 4 atm, j'ai enregistré une série de spectres du four « vide ». Il apparaît alors des bandes formant un système très étendu et développé de CS (on observe facilement une vingtaine de têtes).

On enveloppe alors soigneusement un copeau de magnésium dans une feuille d'or; on l'introduit dans le four, et l'on chauffe doucement sous atmosphère d'argon. Au rouge sombre, une réaction assez vive se produit, et un alliage se forme; il a fallu le faire très riche en or, plus de 95 % en masse, pour que le spectre continu de Mg_2, autour de la raie 2 852 Å, ne s'étende pas trop loin (il ira en fait de 2 780 à 2 900).

2. On photographie alors une série de spectres, sous une pression de 3 à 4 atm d'argon, pour des puissances de 4,5 à 6 kW (correspondant à des températures de 1 920 à 2 200° K environ); on constate la disparition presque totale des bandes de CS (on recherche en vain celles de Mg S), l'apparition du spectre continu très intense de Mg_2, et de nombreuses raies atomiques, appartenant pour la plupart au spectre du fer. Dans la région de 4 800 à 5 600 Å, les bandes Au Mg observées par Ruamps sont fort nettes, et leur observation visuelle m'avait d'ailleurs guidé. Enfin, apparaissent trois séries de bandes nouvelles, toutes dégradées vers le rouge, qui ne semblent appartenir à aucun spectre connu :

Le premier groupe, que je nommerai système C, peut être classé comme suit (longueurs d'onde dans l'air en angströms).

$v' - v''$.	λ.	$v' - v''$.	λ.
3-0	3 152	0-0	3 222
2-0	3 174,0	1-1	3 229,4
3-1	3 182,2	2-2	3 236,2
1-0	3 198,0	0-1	3 254,3
......	......	......	......
3-2	3 214,2	2-3	3 269
		0-2	3 287
		0-3	3 319,5

Deux têtes plus douteuses, difficiles à pointer, peut-être floues, s'observent sur positif contraste, aux environs des longueurs d'onde 3 360 (1-5 ?) et 3 370 (2-6 ?).

Dans cette région, la dispersion sur le négatif est, par millimètre, 20 Å en longueur d'onde, soit près de 200 cm^{-1} en nombre d'ondes : on ne peut espérer que la précision des pointés dépasse quelques cm^{-1}, même pour les têtes les plus nettes et les plus intenses. C'est avec cette précision que les têtes de bandes du système C se représentent par la formule (en cm^{-1})

$$\nu_{v'v''} = 31\,058 + 242\left(v' + \frac{1}{2}\right) - 2\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - 0,1\left(v' + \frac{1}{2}\right)^3$$
$$- 308\left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 1,1\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2.$$

L'état électronique inférieur a les mêmes constantes que l'état X signalé par Ruamps; la précision est insuffisante pour trancher son hésitation, relativement à l'existence possible de deux états X_A et X_B. Par contre, ce nouvel argument, ajouté aux précédents, confirme que ces bandes appartiennent bien à Au Mg.

En extrapolant la courbe de potentiel de l'état C pour trouver l'énergie de dissociation, on trouve une valeur de l'ordre de 3 400 cm^{-1}. En admettant 21 600 cm^{-1} pour l'état X, la différence des énergies des produits de dissociation serait de 12 800 à 13 000 cm^{-1}; mais la précision du résultat ne permet de rien affirmer de certain quant à la nature des produits de dissociation.

3. Le second système, désigné par la lettre D, se voit seulement à plus basse température, quand la bande du magnésium est très étroite. On observe six bandes, dégradées vers le rouge; la tête de la première est difficile à pointer (zone de très forte absorption), celle des deux dernières semble de plus en plus floue. Les longueurs d'onde en angströms sont (valeurs entre parenthèses imprécises)

(2 920,6), 2 947,3, 2 974,7, 3 002,2, 3 028,9, (3 055,3).

On peut noter que les différences de nombres d'ondes varient de 322 à 286 cm^{-1}, encadrant les valeurs voisines de 306 qui caractérisent l'état X; peut-être s'agit-il d'une série de séquences avec « têtes de têtes ».

Enfin un troisième système a apparu entre 2 615 et 2 660 Å; il semble encore dégradé vers le rouge, et l'on peut pointer une vingtaine de têtes très serrées, mais son appartenance à la molécule Au Mg semble encore douteuse.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) J. RUAMPS, *Thèse*, Lille, 1957.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Sur la propagation des ondes dans un milieu partiellement ionisé.* Note (*) de M[lle] **Annie Baglin**, présentée par M. André Danjon.

L'équation de propagation des ondes planes a été écrite dans le cas où le champ magnétique est longitudinal. Les modes transversaux et longitudinaux sont alors découplés. Ils sont étudiés successivement pour les basses fréquences. On détermine leur vitesse de propagation et leur coefficient d'amortissement.

L'équation de propagation des ondes planes a été trouvée indépendamment sous la même forme que celle donnée par MM. Cavailles, Jancel et Kahan ([1]).

Les fréquences de collision des particules de type α sur les particules de type β seront désignées par $\nu_{\alpha\beta}$.

1. Modes longitudinaux. — Il existe trois modes longitudinaux. En l'absence de collision un mode atomique dont l'équation de dispersion est $k^2 V_a^2 - \omega^2 = 0$ est découplé des deux modes correspondant aux particules chargées dont l'équation est

$$(k^2 V_i^2 - \omega^2)(k^2 V_e^2 - \omega^2) + \omega_p^2 (k^2 V_i^2 - \omega^2) + \Omega_p^2 (k^2 V_e^2 - \omega^2) = 0.$$

Aux basses fréquences ces deux modes tendent vers la même limite.

Lorsque ω est faible mais que les fréquences de collision ne sont pas négligeables, on obtient en première approximation deux modes longitudinaux dont les équations de dispersion peuvent se mettre sous la forme

$$\text{(I)} \qquad \frac{k^2}{\omega^2} = \frac{\nu_{ea}\Omega_p^2 + \nu_{ia}\omega_p^2 + (\nu_{ai} + \nu_{ae})(\omega_p^2 + \Omega_p^2)}{(\nu_{ea}\Omega_p^2 + \nu_{ia}\omega_p^2) V_a^2 + (\nu_{ai} + \nu_{ae})(\omega_p^2 V_i^2 + \Omega_p^2 V_e^2)},$$

$$\text{(II)} \qquad \frac{k^2}{\omega} = -j \frac{\nu_{ea}\Omega_p^2 + \nu_{ia}\omega_p^2}{\omega_p^2 V_i^2 + \Omega_p^2 V_e^2} - j \frac{\nu_{ai} + \nu_{ae}}{V_a^2}.$$

Compte tenu des relations entre les fréquences de collision :

$$n_\alpha m_\beta \nu_{\alpha\beta} = n_\beta m_\beta \nu_{\beta\alpha}$$

(I) peut s'écrire

$$\frac{k^2}{\omega^2} = \frac{1}{\gamma k T} \frac{n_e + n_i + n_a}{n_e m_e + n_i m_i + n_a m_a},$$

en supposant

$$\gamma_e = \gamma_i = \gamma_a = \gamma, \qquad T_e = T_i = T_a = T.$$

C'est une onde acoustique se propageant à la vitesse $V = (\gamma k T)/\mu$ (μ est la masse moyenne molaire du milieu).

De même, on écrit (II) sous la forme

$$\frac{k^2}{\omega} = -j \frac{\nu_{ai} + \nu_{ae}}{V_a^2} \frac{n_e + n_i + n_a}{n_e + n_i}.$$

Elle est amortie sur une longueur d'onde.

Le calcul des rapports v_e/v_a et v_i/v_a donnent pour (I) $v_e = v_i = v_a$, ce qui montre que le gaz se déplace en bloc.

Pour (II) on obtient

$$\frac{v_e}{v_a} = \frac{v_i}{v_a} = -\frac{n_a}{n_i + n_e},$$

les particules chargées se meuvent en sens contraire des atomes.

Pour l'onde acoustique (I), un développement à l'ordre supérieur en ω de l'équation de dispersion permet de calculer le terme d'amortissement qu'on écrit sous la forme

$$\frac{k^2}{\omega^2} = \frac{1}{V^2}(1 + \eta)$$

et l'on obtient

$$\eta = -j\omega K \frac{1 - X}{(1 + X)^2} - j\omega \frac{\nu_{ei}}{\Omega^2},$$

K est une grandeur homogène à un temps;
X est le degré d'ionisation.

Le premier terme représente la friction du gaz de particules chargées sur le gaz de particules neutres, le deuxième la friction de ce dernier sur lui-même.

2. Modes transversaux. — Les termes correspondant aux courants de déplacement sont négligés. On a une équation du second degré en k; donc deux modes transversaux. En l'absence de collision on obtient les ondes de Alfven. Mais lorsque les fréquences de collision ne sont plus négligeables l'équation de dispersion à retenir est

$$-\delta k^2 c^2 + 2k^2 c^2 \omega^2 \beta (1 + \varepsilon_1) - \omega^4 \alpha^2 (1 + \varepsilon_0)^2 = 0,$$

en posant

$$\delta = \omega_L^2 \Omega_L^2, \qquad \alpha = \omega_p^2 + \Omega_p^2, \qquad \beta = \omega_p^2 \Omega_L^2 + \Omega_p^2 \omega_L^2,$$

et

$$\varepsilon_0 = \frac{\omega_p^2 m_a n_a}{(\omega_p^2 + \Omega_p^2)\, m_i n_a} = \frac{n_a}{n_i}, \qquad \varepsilon_1 = \frac{\omega_L \Omega_L \Omega_p^2 m_a n_a}{(\omega_L^2 \Omega_p^2 + \Omega_L^2 \omega_p^2)\, m_e n_i} = \frac{n_a}{n_i}.$$

L'équation (I) admet deux solutions en $k^2 c^2/\omega^2$: ce sont des ondes de Alfven dont la vitesse de propagation est donnée par :

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = 4\pi \frac{n_a m_a + n_i m_i + n_e m_e}{B_L^2}$$

On peut alors calculer l'amortissement grâce aux termes de degré supérieur en ω.

On peut considérer que l'amortissement est dû, d'une part à la friction du gaz de particules chargées sur lui-même, d'autre part à la friction du gaz de particules neutres.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) Cavailles, Jancel et Kahan, *Comptes rendus*, 250, 3798, 1660.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Oscillation de torsion des deux groupements* CH_3 *de l'acétone.* Note (*) de M. **Karl Dieter Möller**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons calculé l'influence réciproque de la torsion des groupements CH_3 dans l'acétone. Le spectre infrarouge de l'acétone, mesuré entre 120 et 80 cm^{-1}, nous a donné une bande faible vers 95 cm^{-1}, c'est-à-dire dans la région prévue par le calcul.

A. Dans la région des micro-ondes, J. S. Swalen et C. C. Costain ont obtenu et interprété le spectre de l'acétone (non deutérée et deutérée). Nous avons repris cette question pour les oscillations de torsion, dans l'infrarouge, qui appartiennent l'une à la classe A_2 (inactive en absorption) et l'autre à la classe B_2 (active en absorption), en supposant une symétrie C_{2v} pour la molécule d'acétone. Nous donnons, pour la première fois, le calcul de la relation entre la barrière de potentiel et les fréquences de torsion, en tenant compte de l'influence réciproque des deux groupements CH_3, qui se traduit par une variation dans les états d'énergie.

B. *Théorie.* — L'opérateur hamiltonien du système général sans rotation de la molécule est une somme de l'opérateur hamiltonien de torsion H_t et de celui de l'action réciproque $H_{t'}$, des deux groupements de torsion [avec les notations de (1)] :

$$H = H_t + H_{t'},$$

$$H_t = Fp_1^2 + \frac{V_1}{2}(1 - \cos 3\alpha_1) + Fp_2^2 + \frac{V_2}{2}(1 - \cos 3\alpha_2),$$

$$H_{t'} = F'(p_1 p_2 + p_2 p_1) + V_{12} \cos 3\alpha_1 \cos 3\alpha_2 + V'_{12} \sin 3\alpha_1, \sin 3\alpha_2,$$

$$p_1 = -i\frac{\partial}{\partial\alpha_1}, \qquad p_2 = -i\frac{\partial}{\partial\alpha_2};$$

V_1, V_2, V_{12}, V'_{12}, constantes du développement de l'énergie potentielle dans une série de Fourier :

$$V = \frac{V_1}{2}(1 - \cos 3\alpha_1) + \frac{V_2}{2}(1 - \cos 3\alpha_2) + V_{12} \cos 3\alpha_1 \cos 3\alpha_2 + V'_{12} \sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2 + \ldots;$$

$$F = \frac{\hbar^2}{4I_\alpha}\left(\frac{1}{r_x} + \frac{1}{r_z}\right), \qquad F' = \frac{\hbar^2}{4I_\alpha}\left(\frac{1}{r_x} - \frac{1}{r_z}\right);$$

$$r_x = \left(1 - \frac{2\lambda_x^2 I_\alpha}{I_x}\right), \qquad r_z = \left(1 - \frac{2\lambda_z^2 I_\alpha}{I_z}\right);$$

I_x, moment d'inertie principal autour de l'axe x, c'est-à-dire l'axe parallèle à $O = C$;

I_z, moment d'inertie principal autour de l'axe z, c'est-à-dire l'axe situé dans le plan $O = C — C$ et perpendiculaire à l'axe x;

I_α, moment d'inertie du groupement CH_3 autour de l'axe $C — C$;

α_1, α_2 coordonnées de la rotation autour de l'axe $C — C$, $0 \leqq \alpha_1, \alpha_2 \leqq 2\pi$;

λ_x, λ_z, cosinus directeurs de l'axe $C — C$ par rapport à l'axe x ou l'axe z.

Soit $y_\alpha(\alpha_1)$ la fonction d'onde d'un des groupements CH_3 correspondant à l'état fondamental E_α, et soit $y_\beta(\alpha_1)$ la fonction d'onde correspondant au premier état excité E_β [de même pour $y_\alpha(\alpha_2)$ et $y_\beta(\alpha_2)$]. Les fonctions

$$\varphi = y_\alpha(1)\, y_\beta(2) \qquad \text{et} \qquad \psi = y_\beta(1)\, y_\alpha(2)$$

sont des fonctions propres de l'opérateur hamiltonien H_t et elles ont la même valeur propre $E_\alpha + E_\beta$.

Comme H_t est une somme de deux opérateurs, respectivement fonctions de 1 et 2, les systèmes $H_t\,\varphi = (E_\alpha + E_\beta)\,\varphi$ et $H_t\,\psi = (E_\alpha + E_\beta)\,\psi$ se séparent et avec les substitutions

$$\frac{4V}{9F} = s, \quad \frac{4E}{9F} = b, \qquad 2z_{1,2} = 3\alpha_{1,2} + \pi,$$

nous trouvons pour chaque équation les équations différentielles de Mathieu :

$$y'' + (b - s\cos^2 z)\, y = 0.$$

Les fonctions φ et ψ sont donc les produits des fonctions de Mathieu.

Pour l'état fondamental y_α et pour le premier état excité y_β, nous prenons les fonctions de Mathieu suivantes avec la nomenclature de [2] :

$$\mathrm{Se}_0(s, z) = N_0 \sum_{k=0}^{\infty} \mathrm{De}_{2k}^{(0)} \cos 2kz, \qquad N_0 = \sqrt{\frac{2}{3\pi}}\, A,$$

$$\mathrm{So}_2(s, z) = N_1 \sum_{k=1}^{\infty} \mathrm{Do}_{2k}^{(2)} \sin 2kz, \qquad N_1 = \sqrt{\frac{2}{3\pi}}\, B.$$

Elles remplissent les conditions aux limites, elles sont normalisées dans cette région et elles correspondent, pour la limite $s = 0$, aux fonctions pour la rotation libre.

Pour ces fonctions on trouve, comme on doit s'y attendre [3], pour Se_0 la classe (α) et pour So_2 la classe (β) de groupe C_{3v}. Nous calculons les variations des niveaux d'énergie E_β avec la théorie des perturbations, bien connue, et nous prenons pour l'opérateur de perturbation H_t :

$$(A_2) \qquad E_+ = E_\alpha + E_\beta + W_{\varphi\varphi} + W_{\varphi\psi}, \qquad \eta_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi + \psi),$$

$$(B_2) \qquad E_- = E_\alpha + E_\beta + W_{\varphi\varphi} - W_{\varphi\psi}, \qquad \eta_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi - \psi).$$

Les éléments de matrice $W_{\varphi\varphi} = W_{\psi\psi}$ et $W_{\varphi\psi} = W_{\psi\varphi}$ sont de la forme

$$W_{\varphi\psi} = \frac{q}{2} F' A^2 B^2 \left[\sum_{k=1}^{0} 2k\, \mathrm{Do}_{2k}^{(2)} \mathrm{De}_{2k}^{(0)} \right]^2 + \frac{1}{4} A^2 B^2 V'_{12} \left[2\,\mathrm{De}_0^{(0)} \mathrm{Do}_2^{(2)} + \sum_{k=1}^{\infty} \left(\mathrm{De}_{2k}^{(0)} \mathrm{Do}_{2k+2}^{(2)} - \mathrm{De}_{2k+2}^{(0)} \mathrm{Do}_{2k}^{(2)} \right) \right]^2,$$

$$W_{\varphi\varphi} = V_{12} A^2 B^2 \left[\sum_{k=1}^{\infty} \mathrm{Do}_{2k}^{(2)} \mathrm{Do}_{2k+2}^{(2)} \right] \left[\mathrm{De}_0^{(0)} \mathrm{Do}_2^{(0)} + \sum_{k=0}^{\infty} \mathrm{De}_{2k}^{(0)} \mathrm{De}_{2k+2}^{(0)} \right].$$

Les autres termes restent nuls par symétrie.

Dans notre cas de l'acétone, pour la fréquence qui est mesurable dans l'infrarouge, nous obtenons

$$\Delta E_{infr} = E_\beta - E_\alpha + [W_{\varphi\varphi} - W_{\varphi\psi}].$$

C. *Calcul numérique.* — En utilisant les valeurs de [1], $F = 5,7\ cm^{-1}$ et $275\ cm^{-1}$ comme valeur moyenne $V_1 = V_2 = V$, nous trouvons

$$S = \frac{4V}{9F} = 21,5, \qquad be_0(s) = 4,36, \qquad bo_2(s) = 12,58, \qquad F' = 0,20\ cm^{-1}.$$

Nous avons calculé pour $s = 21$, avec l'aide des tableaux des fonctions de Mathieu [2], les valeurs des $W_{\varphi\psi}$ et $W_{\varphi\varphi}$:

$$W_{\varphi\psi} = 1,83 + 0,29\, V'_{12}\ [cm^{-1}], \qquad W_{\varphi\varphi} = 0,28\, V_{12}\ [cm^{-1}]$$

et pour la fréquence mesurable en infrarouge :

$$\Delta E_{infr} = 105,38 + [0,28\, V_{12} - 1,83 - 0,29\, V'_{12}].$$

Ces calculs sont limités par l'utilisation des fonctions propres Se_0 et So_2 et par leurs valeurs propres. Ces valeurs nous donnent seulement la limite supérieure de la fréquence mesurable dans l'infrarouge, avec un déplacement possible, pour le centre de la bande, de 10 ou 15 cm^{-1}.

En ce qui concerne l'influence du terme d'action réciproque, on peut, pour V'_{12} et V_{12}, évaluer les valeurs suivantes : dans le cas où $V'_{12} \simeq 0$ et $V_{12} \simeq 7\ cm^{-1}$, on trouve comme valeur minimale $[W_{\varphi\varphi} - W_{\varphi\psi}] \simeq 0$ et pour $V'_{12} \simeq 7\ cm^{-1}$ et $V_{12} \simeq 0$ la valeur maximale est $[W_{\varphi\varphi} - W_{\varphi\psi}] \simeq -4\ cm^{-1}$.

Les valeurs supérieures pour V'_{12} et V_{12} sont improbables. Nous voyons que l'influence des termes d'action réciproque n'apparaît pas très importante dans notre cas de l'acétone, parce que la barrière du potentiel n'est pas très élevée.

D. *Partie expérimentale.* — Nous avons étudié, avec un spectrographe à réseau, l'acétone à l'état gazeux dans la région de 120 à 80 cm^{-1}, avec un parcours d'absorption de 60 cm.

Nous avons trouvé, entre 105 et 85 cm^{-1}, une faible bande d'absorption avec un maximum vers 95 cm^{-1}. Cette bande se situe donc dans la région où le calcul la prévoit, et la limite supérieure de la bande calculée n'est que d'environ 8-10 cm^{-1} trop élevée, compte tenu d'une influence d'interaction de 2 cm^{-1} approximativement.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) J. D. Swalen et C. C. Costain, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1562.
(2) *Tables Relating to Mathieu Functions*, New-York, 1951.
(3) J. S. Koehler et D. M. Dennison, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 1006.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Dispersion de biréfringence de la phénacite dans l'infrarouge.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Vergnoux**, MM. **Jean-Claude Bourguet** et **Jean-Louis Fagegaltier**, transmise par M. Jean Lecomte.

La dispersion de biréfringence de la phénacite a été mesurée du visible à 4,3 μ, grâce à la transparence notable de ce corps dans l'infrarouge.

La phénacite, orthosilicate de glucinium SiO_4Be_2, cristallise dans le système rhomboédrique; c'est un uniaxe positif dont la structure fait apparaître uniquement des tétraèdres de SiO_4 et BeO_4 imbriqués. Il en résulte que les bandes fondamentales d'oscillation de ces motifs ne se présentent guère qu'à partir de 9 μ, fait assez rare pour un cristal possédant plusieurs motifs polyatomiques.

Cette transparence inusitée, jointe à une biréfringence encore notable dans l'infrarouge, nous ont permis d'effectuer sur ce corps des mesures de biréfringence qui, pour la première fois à notre connaissance, s'étendent bien au-delà de 2,6 μ, limite atteinte par des mesures antérieures ([1]), ([2]).

Il a été possible d'utiliser jusqu'à 4,3 μ, la méthode du spectre cannelé donné par des lames de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur. Notre spectromètre comporte deux systèmes interchangeables, l'un pour l'intervalle 0,5 à 2,7 μ avec deux prismes de quartz et cellule au sulfure de plomb, l'autre pour l'intervalle 2,7 à 5 μ avec deux prismes en fluorure de lithium et cellule au tellurure de plomb.

On pointe les minimums nuls du spectre, la lame taillée parallèlement à l'axe optique étant placée entre polariseurs croisés; ceux-ci sont des nicols jusqu'à 2 μ, des piles de lames de sélénium au-delà.

Utilisant quatre lames et certaines de leurs combinaisons 2 à 2 ou 3 à 3, on a pu obtenir environ 70 points, entre 0,5 et 4,3 μ.

La biréfringence obtenue varie de 0,0157 à 0,0125; elle est mesurée, avec une précision supérieure à 1/200e.

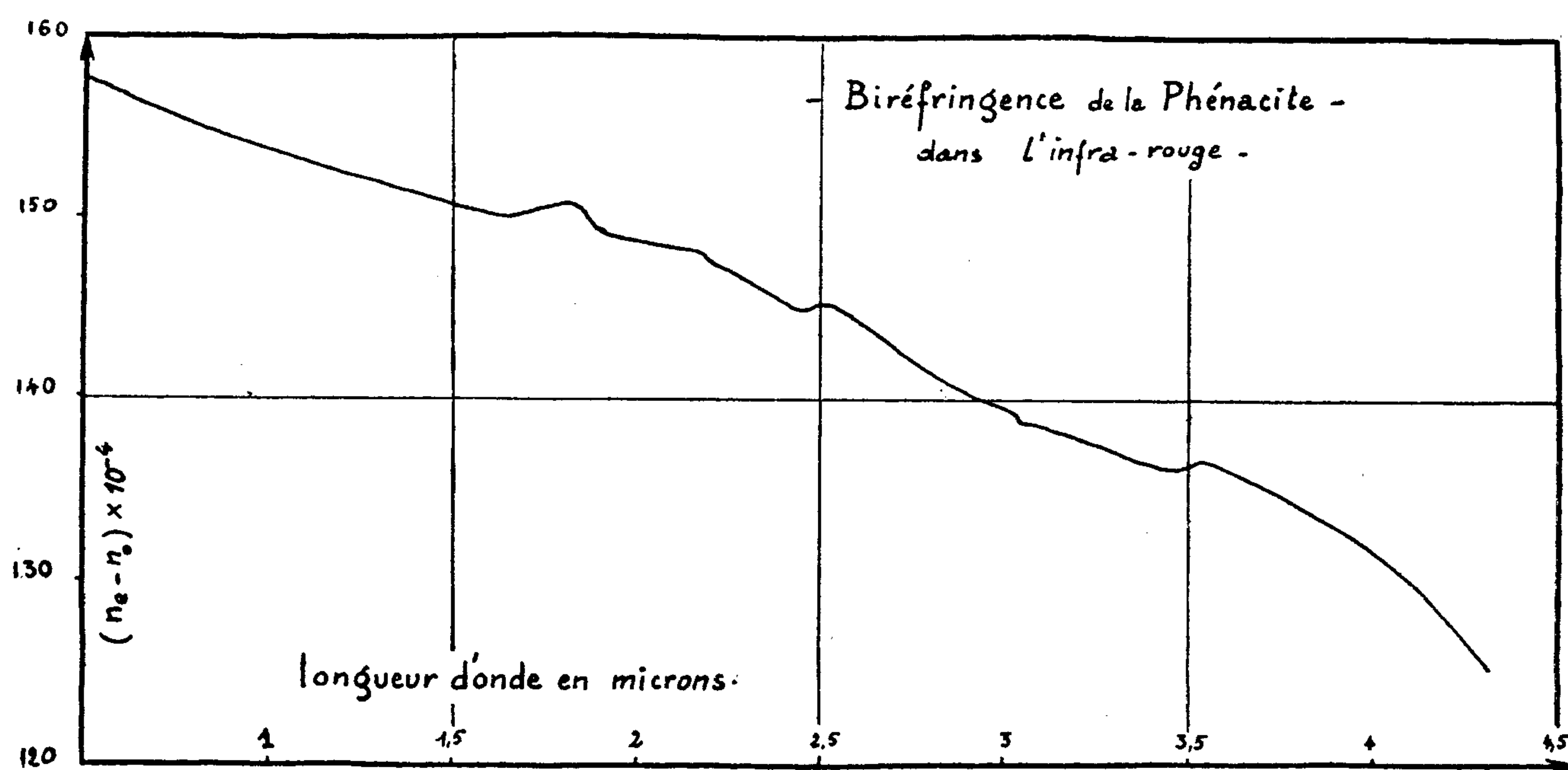
La courbe montre des anomalies A de même nature à 3,5 et à 2,5 μ, des anomalies B, de nature différente à 3 et 2,2 μ, ainsi qu'une anomalie C plus importante à 1,8 μ.

Nous avons vérifié, en prenant les spectres de transmission en lumière polarisée des lames de phénacite dans cette même région, que les anomalies de biréfringence étaient bien liées à des anisotropies d'absorption.

De plus, et selon une hypothèse antérieurement avancée ([3]), on vérifie que les anomalies A (diminution de la biréfringence, suivie d'une augmentation quand λ croît) correspondent à une absorption plus forte suivant la direction n_e que suivant la direction n_0 ; ce fait est lié corrélativement à une anomalie plus forte de la courbe de dispersion de l'indice n_e, que celle

de l'indice n_0; on peut déduire des dispositions relatives de ces deux courbes, l'anomalie que doit alors présenter la biréfringence $n_e - n_0$.

On vérifie de même que les anomalies B (augmentation de la biré-



fringence suivie d'une diminution quand λ croît) correspondent à une anisotropie en sens inverse de la précédente.

Ces anisotropies se rattachent à des bandes harmoniques assez complexes des bandes principales situées entre 9 et 25 μ.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) J. H. SHIELDS et J. W. ELLIS, *J. Opt. Soc. Amer.*, 46, 1956, p. 263.

(2) Mlle A.-M. VERGNOUX et R. VIERNE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1629.

(3) Mlle A.-M. VERGNOUX, *J. Chem. Phys.*, 50, 1953, C. 75.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détermination des sections efficaces d'absorption et de diffusion du néon naturel pour les neutrons thermiques.* Note (*) de MM. **Robert Genin**, **Hans Beil**, **René Joly** et **Michel Ribrag**, transmise par M. Francis Perrin.

La mesure de la section efficace totale du néon permet de déterminer la section efficace de diffusion σ_S et une limite supérieure de la section efficace d'absorption σ_a pour les neutrons de vitesse 2 200 m/s.
Les valeurs obtenues sont : $\sigma_S = 2{,}38 \pm 0{,}04$ barns, $\sigma_a \leqq 50$ mbarns.

Nous avons mesuré la section efficace totale du néon naturel, à la température ordinaire, pour les neutrons d'énergie comprise entre 0,004 et 0,025 eV. Cette mesure a consisté à déterminer la transmission d'un tube d'aluminium rempli de néon à une pression d'environ 120 kg/cm² pour un faisceau de neutrons monocinétiques.

Les neutrons étaient obtenus au spectromètre à cristal de la pile EL_2, en utilisant comme monochromateur un cristal de magnétite, travaillant, par réflexion sur les plans (111), associé à un sélecteur mécanique tournant pour éliminer les réflexions d'ordre supérieur. La section efficace totale mesurée croît quand l'énergie des neutrons décroît. En l'absence de résonance à basse énergie, ce qui est le cas pour le néon ([1]), cet accroissement peut être attribué à une augmentation de la section efficace de diffusion due à l'agitation thermique des atomes du gaz et à l'existence d'une section efficace d'absorption en 1/V. Pour un gaz monoatomique, le premier effet est calculable ([2]) et la théorie conduit au résultat suivant : si σ_S désigne la section efficace de diffusion de l'atome au repos, indépendante de l'énergie des neutrons en l'absence de résonance, la section efficace de diffusion $\bar{\sigma}$ mesurée est

$$\bar{\sigma} = \sigma_S f(\xi) = 2\sigma_S \left[\theta(\xi)\left(1 + \frac{1}{\xi^2}\right) + \frac{e^{-\frac{\xi^2}{2}}}{\xi\sqrt{2\pi}} \right],$$

où

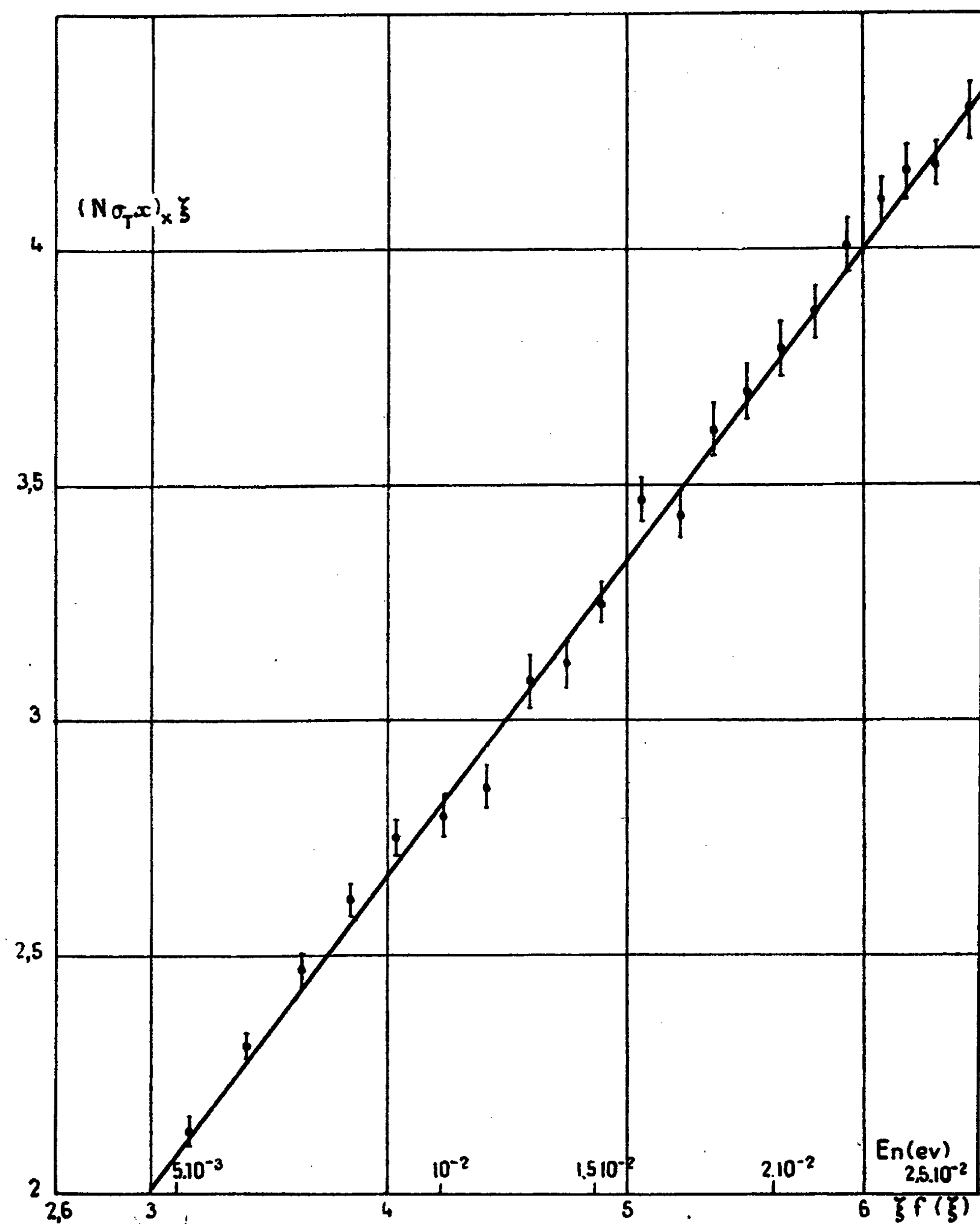
$$\xi = \sqrt{\frac{E}{E_0}}\sqrt{\frac{2M}{m}}\sqrt{\frac{293}{T}} \qquad \text{et} \qquad \theta(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^{\xi} e^{-\frac{\lambda^2}{2}}\,d\lambda.$$

Dans ces équations, E est l'énergie des neutrons incidents, E_0 l'énergie thermique $25{,}3.10^{-3}$ eV, m la masse du neutron, M la masse des atomes du gaz et T la température absolue du gaz.

La section efficace totale mesurée est la somme de la section efficace expérimentale de diffusion $\bar{\sigma}$ et de la section efficace d'absorption en $1/v$ donc en $1/\xi$:

$$\sigma_T = \sigma_S f(\xi) + \frac{k}{\xi}.$$

En posant $X = \xi F(\xi)$ et $Y = \sigma_T \xi$, la quantité $\sigma_T \xi$ est une fonction linéaire du paramètre $\xi f(\xi)$. La pente de la droite est la section efficace de diffusion σ_S et l'ordonnée à l'origine est proportionnelle à la section efficace d'absorption. Plus précisément pour un gaz à la température de 293° K, σ_a désignant la section efficace d'absorption à l'énergie E_0, la constante K est donnée par $K = \sigma_a \sqrt{2M/m}$.



La figure ci-dessus résume nos résultats expérimentaux interprétés dans le système de coordonnées défini ci-dessus. Les points se placent bien sur une droite et les paramètres de cette droite, déterminés par la méthode des moindres carrés, conduisent aux résultats suivants :

$$\sigma_S = 2{,}38 \pm 0{,}04 \text{ barns}, \qquad \sigma_a = (20 \pm 30).10^{-3} \text{ barns}.$$

La section efficace de diffusion est en excellent accord avec la valeur de Harris [2] (2,4 ± 0,3) barns. L'imprécision sur la section efficace d'absorption tient à la faible valeur de σ_a et à l'incertitude introduite par l'extra-

polation du tronçon de droite obtenu expérimentalement. Cette incertitude pourrait être réduite en effectuant des mesures pour des neutrons d'énergie plus faible et pour un gaz à température plus élevée mais il est douteux, pour une section efficace d'absorption de cet ordre, que la méthode puisse fournir des résultats très précis : les mesures précédentes donnent simplement une limite supérieure de 50 mbarns, pour la section efficace d'absorption du néon, pour les neutrons d'énergie $25,10^{-3}$ eV.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) S. P. Harris, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 20.

(2) E. Amaldi, *Handbuch der Physik*, 38, n° 2, Springer, 1959, p. 398.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Contribution à la mesure d'intervalle de temps compris entre* 10^{-9} *et* 10^{-7} s : *sur un sélecteur de coincidences différentielles à conversion temps-amplitude adapté aux scintillateurs lents.* Note (*) de M. **Roland Chery**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait qu'avec les spectres d'impulsions délivrés par des scintillateurs lents [NaI (Tl)] il est difficile de définir avec précision par les méthodes classiques de coïncidence la simultanéité de deux impulsions d'amplitude différente. En effet l'élément permettant de définir le moment précis de

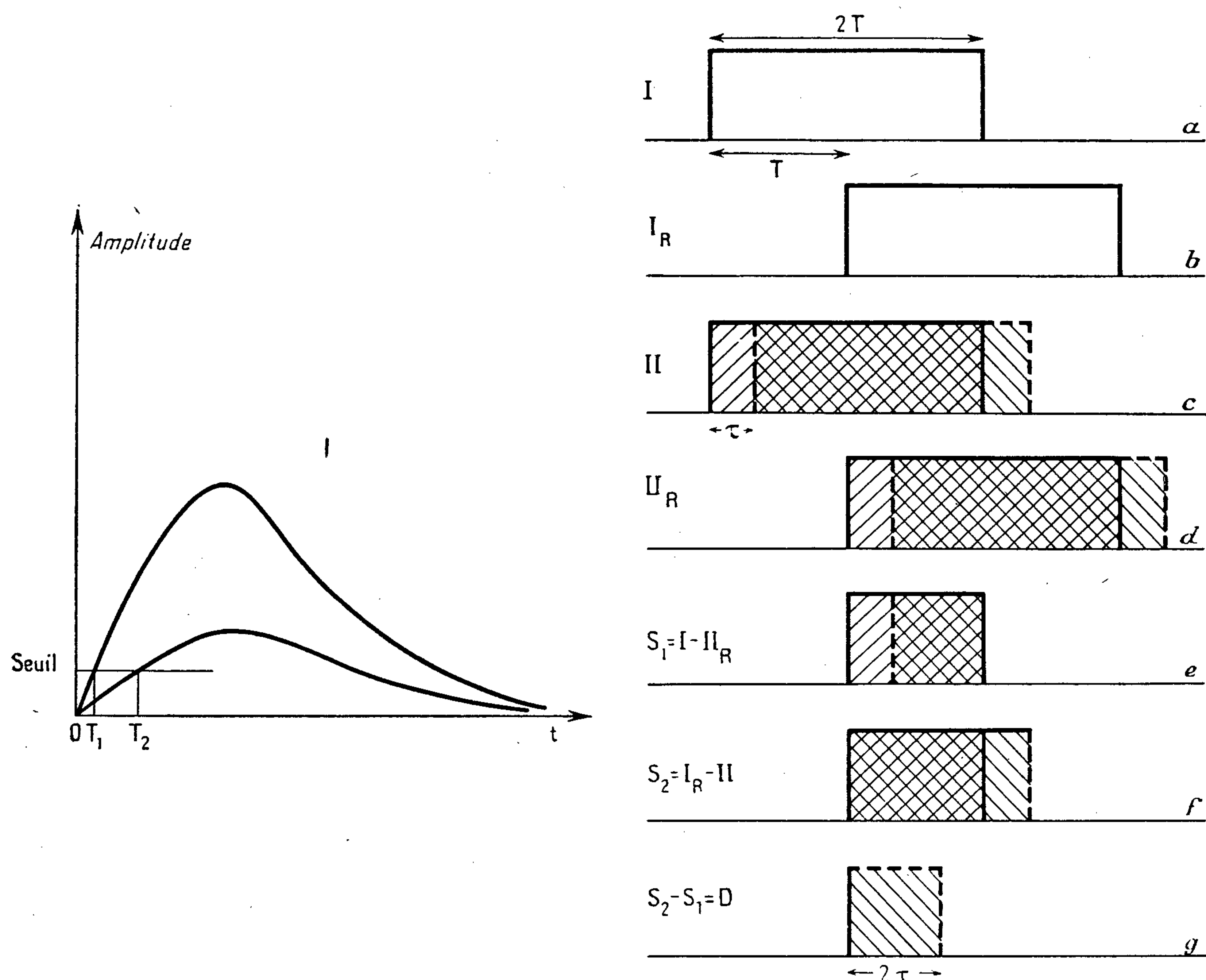


Fig. 1. Fig. 2.

leur naissance (« trigger » en général) exige pour répondre le dépassement d'un seuil qui, pour des impulsions différentes n'est pas atteint au même instant (*fig.* 1).

La méthode des coïncidences différentielles introduite par Bay nous paraît fournir une solution satisfaisante de ce problème. En outre, l'impulsion d'entrée convenablement traîtée, permet de réaliser une conversion temps-amplitude à réponse linéaire.

La figure 2 indique le principe de la méthode en envisageant le cas de deux impulsions en simultanéité vraie et celui ou l'une d'entre elles est retardée d'une durée τ. Les impulsions I et II de chaque compteur que nous suppo-

serons temporairement rectangulaires de durée 2 T sont retardées chacune d'une durée T donnant les impulsions I_R et II_R (*fig.* 2 *a*, *b*, *c* et *d*). Deux systèmes de coïncidences identiques délivrent alors, s'il y a lieu, une impulsion dont l'amplitude est une mesure des aires de recouvrement S_1 et S_2 des impulsions I-II_R d'une part et I_R-II d'autre part (*fig.* 2 *e* et *f*). La différence d'amplitude de ces impulsions obtenue à l'aide d'un amplificateur adéquat apparaît donc proportionnelle à la différence D des aires S_1 et S_2 laquelle est clairement une mesure du retard entre les deux impulsions I et II. Cette réponse différentielle est d'ailleurs une fonction

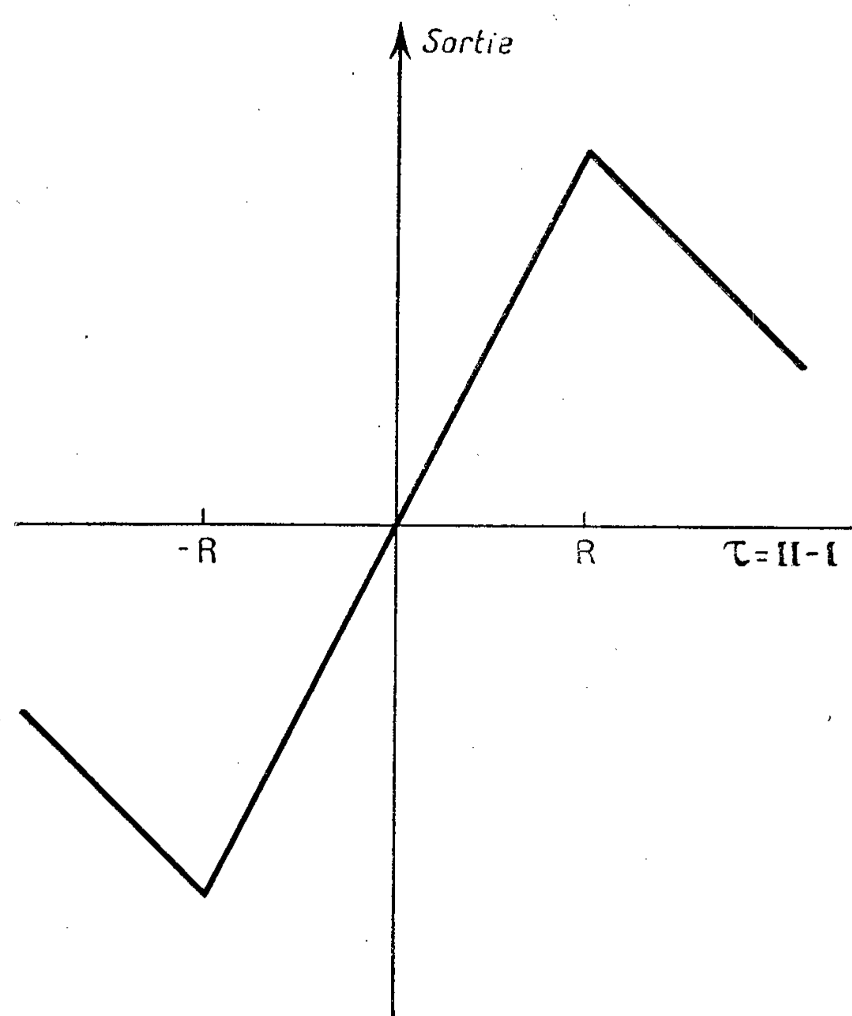


Fig. 3.

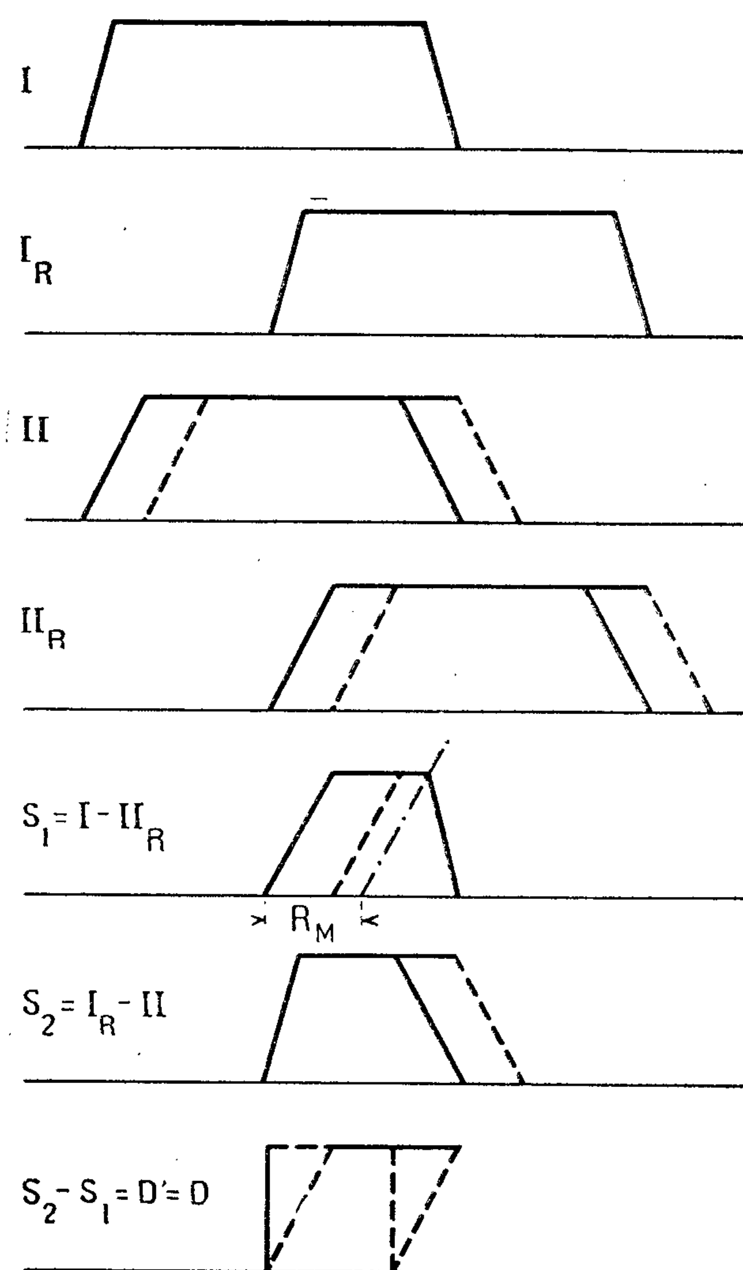


Fig. 4.

linéaire du retard entre I et II schématisée par la figure 3. On voit qu'il est nécessaire, pour éviter toute dualité d'adjoindre au système précédent un dispositif de coïncidence classique permettant de sélectionner les impulsions de l'intervalle — R, + R.

La figure 4 illustre la propriété fondamentale de cet arrangement à savoir que la différence D' des aires de recouvrement et par suite la sortie différentielle est indépendante de la pente des flancs des impulsions d'entrée pourvu que les flancs avant et arrière de chaque impulsion soient symétriques et que leur durée de base et leur amplitude soient constantes. On peut obtenir de telles impulsions en les formant à l'aide d'une ligne à retard puis en les limitant. Finalement l'amplitude de l'impulsion de sortie du sélecteur apparaît donc indépendante de la variation de forme

des impulsions d'entrée due à la distribution spectrale tant que les conditions ci-dessus sont respectées et que le retard relatif des impulsions I et II est inférieur à une valeur maximale R_M précisé sur la figure 4 *e*. Il est ainsi possible avec des impulsions de durée 2 T de mesurer des différences de phases entre I et II de deux ordres de grandeur inférieur à T.

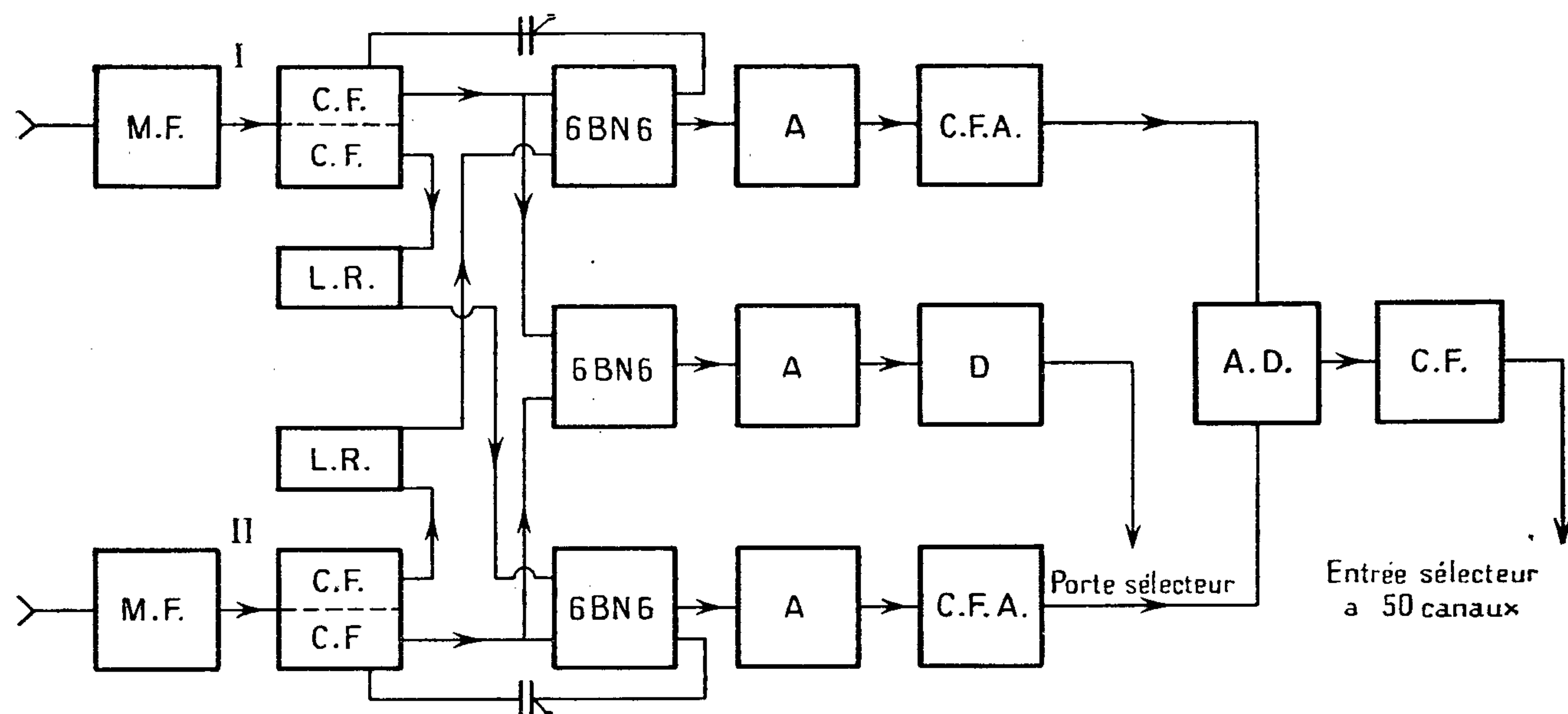


Fig. 5.

M. F., mise en forme ($2T = 5.10^{-7}$ s); C. F., cathode follower; A, amplificateur; L. R., ligne à retard ($T = 2.5.10^{-7}$ s); D, discriminateur; A. D., amplificateur différentiel; C. F. A., cathode follower allongeur.

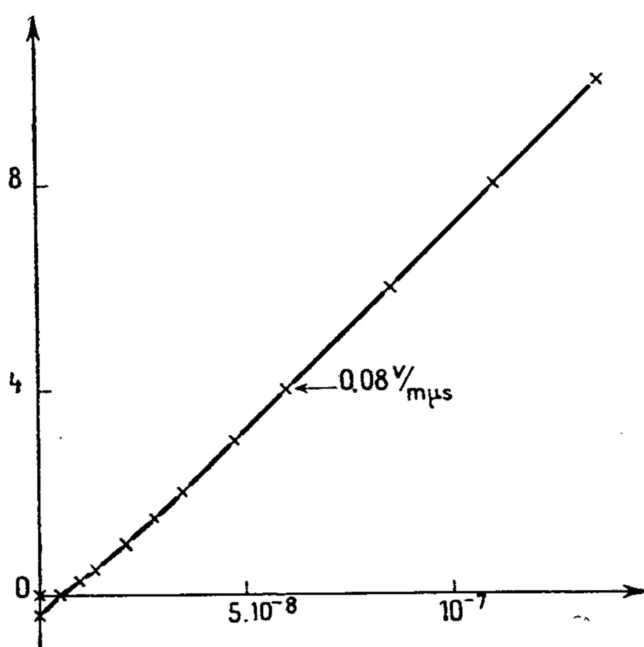


Fig. 6. — Impulsion de sortie du convertisseur temps amplitude en fonction du retard entre les impulsions d'entrée.

Le schéma fonctionnel est représenté sur lafigure 5. Les éléments complémentaires : cathode-follower, amplificateur, allongeur d'impulsions permettent une symétrisation précise des deux voies ainsi que la compensation de la réponse parasite due à la transmission directe par la capacité grille n° 3 anode du 6 BN 6.

La figure 6 donne la réponse du sélecteur réalisé à des impulsions analogues à celles d'un cristal de NaI (Tl) c'est-à-dire temps de montée 0,2 μs temps de décroissance 2 μs. La sortie est indépendante des impulsions d'entrée dès que celles-ci dépassent 3 V.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Diffusion inélastique d'électrons avec excitation de la résonance géante de l'oxygène* 16. Note (*) de MM. **Didier Isabelle** et **Georges Bishop**, présentée par M. Francis Perrin.

La diffusion inélastique d'électrons sur le carbone 12 a été récemment ([1]), ([2]) étudiée, en vue d'exciter ce noyau dans la région d'énergie correspondant à la résonance géante. D'après les résultats obtenus, il est évident qu'une diffusion importante a lieu. Nous avons commencé une expérience analogue sur l'oxygène 16, car cette méthode offre en plus la possibilité de vérifier la présence d'une structure fine dans la résonance géante de ce noyau ([3]).

Le faisceau d'électrons fourni par l'accélérateur linéaire d'Orsay avec une énergie variable entre 60 et 150 MeV, est analysé en énergie par un système de double déviation et envoyé dans la salle de cible 250 MeV, où il est focalisé sur une cible constituée par de l'eau ordinaire bidistillée contenue dans un réservoir en aluminium. Ce réservoir a une épaisseur de 2 mm et ses parois heurtées par le faisceau ont chacune une épaisseur de 50 μ. Un récipient vide de mêmes dimensions peut être introduit dans le faisceau pour mesurer le bruit de fond dû à l'aluminium.

Le spectre d'énergie des électrons diffusés à un angle donné est analysé avec un spectromètre magnétique à double focalisation et un compteur Cerenkov. La résolution en énergie de l'ensemble de détection est déterminée par trois facteurs :

— la largeur de la bande d'énergie du faisceau dévié (qui, dans notre cas était de 0,5 %);

— la dispersion de la perte d'énergie par ionisation dans la cible (qui était de l'ordre de 0,4 MeV);

— enfin, la résolution du spectromètre, déterminée par une fente de 0,5 % placée devant le détecteur.

L'expérience consiste en la mesure, en fonction du champ magnétique dans le spectromètre, du nombre d'électrons diffusés correspondant à un nombre donné d'électrons incidents sur la cible. La mesure de la charge correspondante se fait à l'aide d'un mesureur à électrons secondaires ([4]) préalablement étalonné par rapport à un cylindre de Faraday.

Pour avoir une mesure précise de l'épaisseur de la cible pendant l'expérience, nous utilisons le pic correspondant à la diffusion élastique des électrons sur l'hydrogène.

La figure 1 montre un spectre typique obtenu à $\theta = 60^{\circ}$ et $E_0 = 100$ MeV. Il est possible de voir sur ce spectre :

— le pic élastique de l'oxygène 16 (A);

— le pic élastique de l'hydrogène (B);

— et le spectre inélastique sur l'oxygène jusqu'à des énergies d'électrons émergents de 20 MeV.

Le taux de comptage observé à une énergie E doit être corrigé pour les contributions des queues de chaque pic de diffusion ayant lieu à une énergie supérieure à E. Nous avons calculé les contributions dues à deux types de processus :

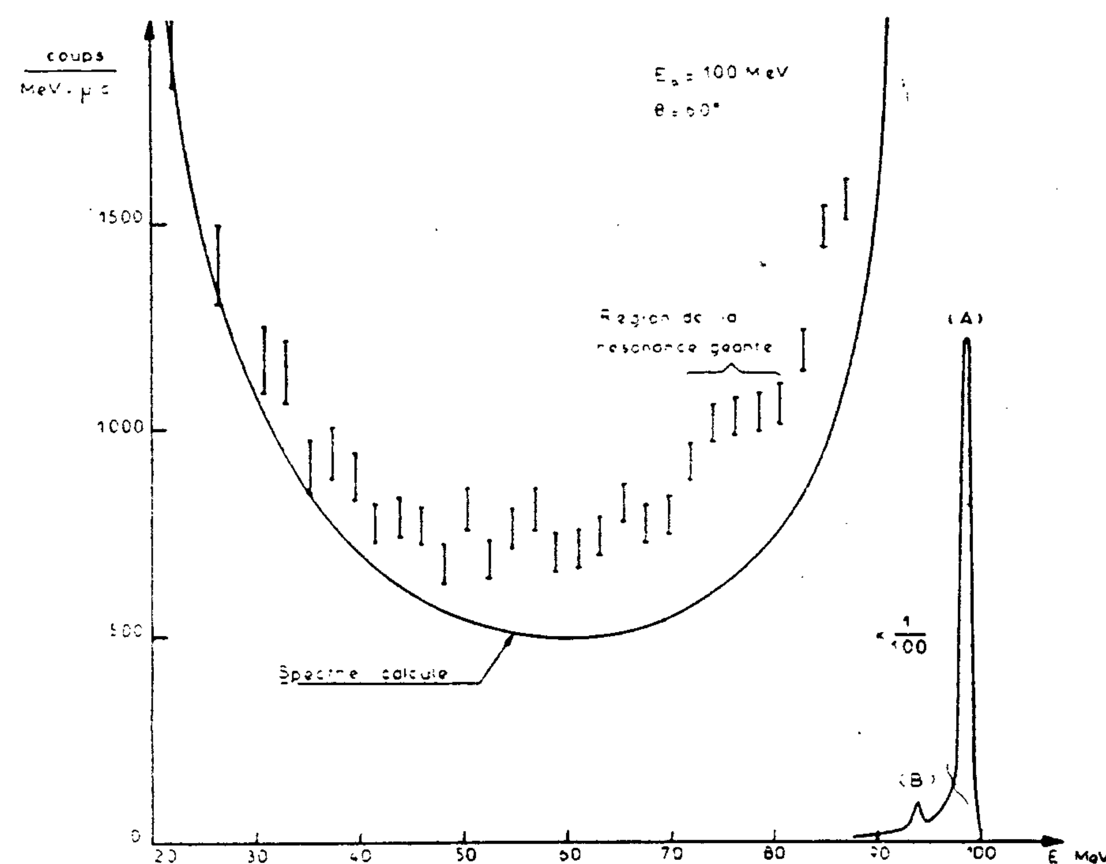


Fig. 1.

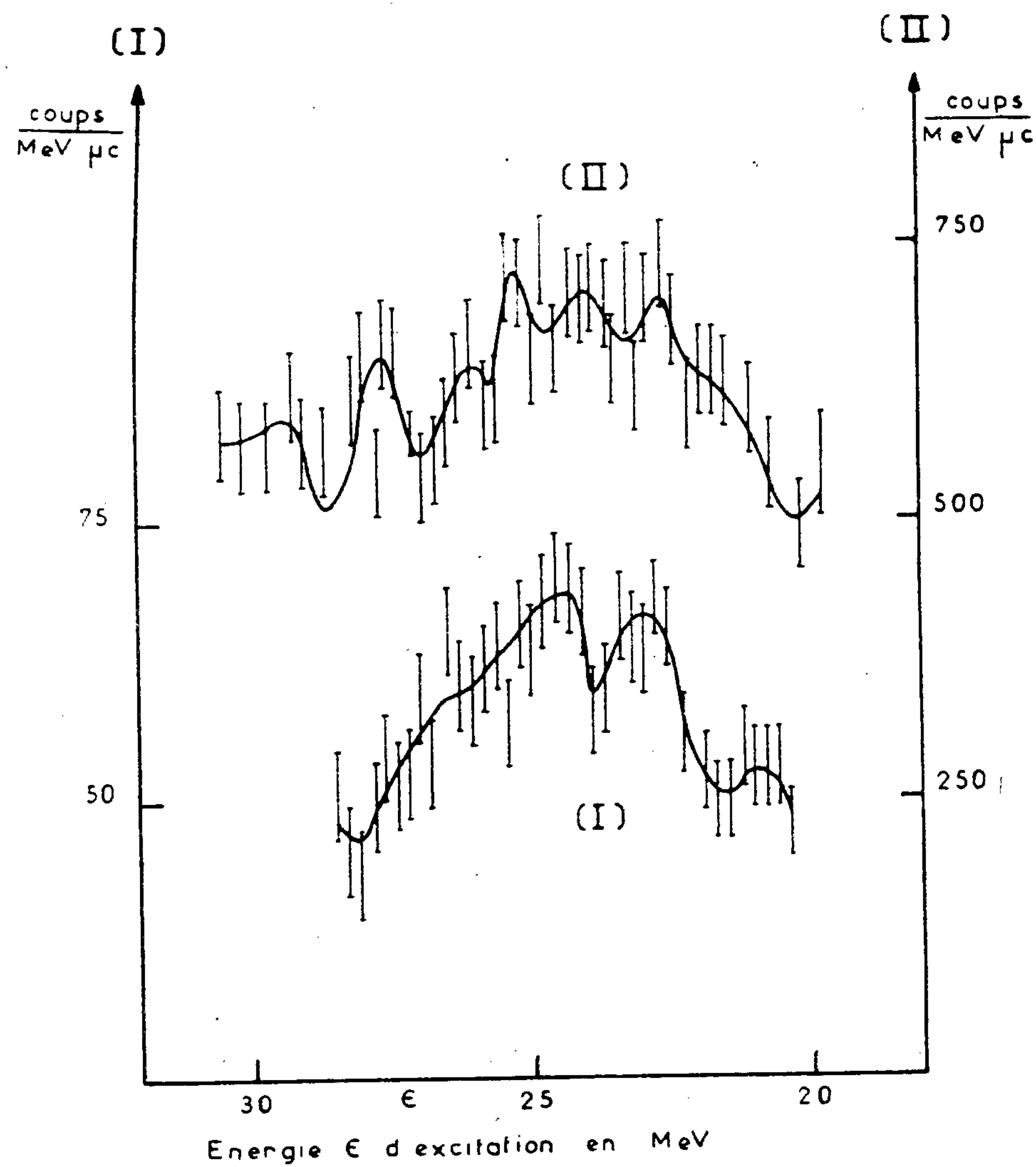


Fig. 2.

1° Les effets proportionnels à l'épaisseur de la cible qui sont dus à l'émission d'un photon au voisinage du noyau qui est responsable de la diffusion nucléaire de l'électron à l'angle θ. Nous devons distinguer deux cas, suivant que la radiation précède ou suit la diffusion, et nous pouvons caractériser chacun d'eux par une section efficace $\Phi\,(E_0, E, \theta)$ que nous pouvons calculer par intégration de la formule de Bethe et Heitler avec introduction du facteur de forme du noyau;

2° Les effets proportionnels au carré t^2 de l'épaisseur. Ils sont dus à des collisions avec deux atomes successifs; sur le premier, nous avons collision électron-électron ou émission d'un quantum γ, suivie de diffusion nucléaire sur le second, ou l'ordre inverse.

La correspondance du spectre calculée avec le spectre observé, d'une part, près du pic élastique, et, d'autre part, pour des énergies finales basses, nous conduit à croire que nous calculons correctement les contributions à soustraire sous le pic inélastique pour des énergies finales intermédiaires.

La figure 2 montre les spectres obtenus. Nous constatons qu'une structure fine apparaît très clairement sur ces spectres, chaque augmentation brusque du taux de comptage étant suivie d'une diminution lente, exactement comme nous pouvons l'observer dans le cas des pics élastiques.

En abcisse, nous avons porté l'énergie des pics inélastiques comptée à partir du pic élastique; cette énergie correspond à l'énergie ε d'excitation cédée au noyau par l'électron incident selon la relation

$$E_0 = E_f + \varepsilon + \frac{q^2}{2\,AM},$$

où q est le transfert de quantité de mouvement, et E_0 et E_f sont respectivement l'énergie de l'électron incident et celle de l'électron émergent.

Il est évident que sur les deux spectres, les maximums de la structure fine correspondent aux mêmes énergies d'excitation ε. Mais leur intensité relative varie avec q, ce qui indique que les facteurs de forme correspondant aux transitions individuelles sont différents. Signalons que deux des pics les plus prononcés correspondent à deux niveaux excités à 23,5 et 25,2 MeV.

Ces énergies sont voisines de celles obtenues par le calcul de Elliott et Flowers (6), qui correspondaient aux énergies expérimentales des résonances dans les réactions $N^{15}(p, \gamma)\,O^{16-7}$ et $O^{16}(\gamma, p)\,N^{15-8}$.

$N^{15}(p, \gamma)\,O^{16-7}$ et $O^{16}(\gamma, p)\,N^{15-8}$.

(*) Séance du 25 juillet 1960.
(1) W. C. Barber et F. E. Gudden, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 219.
(2) J. Leiss et R. Taylor, L. H. E. Orsay : Communication privée.
(3) S. Fallieros, et al., University of Maryland : Tech. Rep., n° 149.
(4) G. W. Tautfest et H. R. Fechter, *Rev. Sc. Inst.*, 26, 1955, p. 229.
(5) J. P. Elliott et B. H. Flowers, *Proc. Phys. Soc.* (*London*), 242, 1957, p. 57.
(6) S. G. Cohen et al., *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 433.
(7) E. Finckh et U. Hegel, Universitat Heidelberg : Communication privée.

(*Laboratoire de l'Accélérateur linéaire, Orsay.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Influence des conditions du traitement sur la diffusion parasite dans les émulsions nucléaires.* Note (*) de M. **Jacques Bermond**, Mlle **Claudette Patou** et M. **Maurice Scherer**, transmise par M. Louis Leprince-Ringuet.

On recherche l'influence, sur la diffusion parasite, de différents paramètres du traitement des émulsions nucléaires, en particulier le glycérinage, le séchage et la température de développement.

L'existence, dans les émulsions nucléaires, de déformations locales (« spurious scattering » ou diffusion parasite) a été trouvée par Biswas, Peters et Rama ([1]).

Ces déformations affectent les mesures de diffusion coulombienne multiple et limitent la détermination des hautes énergies accessibles par la diffusion multiple sur des traces de longueur disponible restreinte.

Un certain nombre de travaux ([1]) à ([6]) ont déjà été consacrés à cet effet.

Aucun de ces travaux n'a porté sur les facteurs du traitement des émulsions nucléaires.

Nous nous sommes proposés de rechercher l'influence sur cette diffusion parasite, des différents stades du traitement de deux types d'émulsions, en portant notre attention en particulier sur le glycérinage, le séchage final et la température de développement.

Méthode expérimentale. — Les mesures de diffusion ont porté sur un lot de pellicules de 400 μ d'épaisseur ([7]) comprenant : sept pellicules N.I.K.F.I. du type R et sept pellicules Ilford G_5 exposées à un faisceau de mésons π négatifs de $(1,5 \pm 0,2)$ BeV/C.

Les pellicules ont été collées sur un support de verre avant traitement, les unes suivant la méthode indiquée par la notice N.I.K.F.I. (collage n° 1), les autres par une des techniques couramment utilisée pour les G_5 ([8]) (collage n° 2).

Le développement a été effectué, par la méthode habituelle des deux températures, en deux séries.

Dans l'une on a utilisé le révélateur indiqué par les laboratoires producteurs des émulsions R, dans l'autre, un révélateur classique pour les G_5 à 24°. D'autre part quelques plaques ont été traitées uniquement à froid (4°,5 C).

Les conditions de fixage et de lavage ont été les mêmes pour toutes les plaques. La dilution du fixateur a été conduite très progressivement, sans manipulation des plaques. Il n'y a pas eu d'autres mouvements de liquide que ceux imposés par le remplacement des solutions.

Deux bains de glycérinage à 2 et 6 % ont été employés et les émulsions ont été séchées de deux façons différentes.

Le premier mode de séchage, dit séchage rapide, s'est effectué à 24° C sous une humidité relative de 56 % avec une forte ventilation. Le deuxième mode, dit séchage lent, s'est effectué sans ventilation, à une température voisine de 22° C et une humidité relative voisine de 75 %.

Méthodes de mesures. — On a effectué deux séries de mesures par la méthode de la flèche, l'une avec des cellules très petites de 15 μ, l'autre avec des cellules de 100 μ sur des segments de trace de pion peu inclinés sur le plan de l'émulsion, parallèles au faisceau et dont on notait également la profondeur moyenne.

Ces deux séries de mesures devaient mettre respectivement en évidence des déformations s'étendant sur une faible longueur de trace (déformations du premier type) et des déformations affectant une plus grande longueur (déformations du deuxième type).

On a calculé la moyenne des valeurs absolues des différences secondes en groupant les segments de traces situés dans chacune des trois tranches de l'émulsion correspondant au 1/3 de l'épaisseur totale. La statistique portait, pour chaque série de mesures, relative à chaque paramètre du traitement et pour chaque tranche d'émulsion, sur environ 400 différences secondes.

Les bruits ont été évalués et éliminés suivant la méthode indiquée par Biswas, Peters et Rama ([1]). Le bruit de grains n'a pas été considéré, car il ne nous a pas semblé possible de le séparer de la diffusion parasite. D'autre part les mesures ont été effectuées dans une salle climatisée en température et humidité et n'ont pas été perturbées par les variations de température du microscope. Les bruits de platine ne sont pas intervenus pour les cellules de 15 μ (platine immobile).

Pour chaque couche d'émulsion la comparaison des sommes des différences secondes des deux signes et des différences d'ordre supérieur, a montré qu'il n'existait pas de distorsion générale.

La diffusion coulombienne multiple vraie étant négligeable pour les deux longueurs de cellules considérées aux énergies enregistrées, les différences secondes obtenues après élimination des bruits caractérisent la diffusion parasite.

Résultats. — L'examen des résultats met en évidence de grandes différences suivant les traitements et, pour un même traitement, suivant les couches d'émulsion.

Il semble qu'en moyenne les différents traitements influent de la même façon sur les deux types de déformations considérés.

D'autre part, les émulsions du type R ont présenté plus de déformations que celles du type G_5.

Si on examine séparément les résultats obtenus pour les différentes tranches, on constate que, dans les plaques des types R et G_5, le traitement a peu d'influence sur la tranche superficielle. Il en est sensiblement de même pour la couche profonde (au contact du support) des G_5.

Dans les émulsions G_5, les déformations les plus nombreuses et les plus importantes sont apparues dans la tranche centrale. Par contre, pour les émulsions du type R, elles sont apparues dans la tranche voisine du verre. A ce sujet le mode de collage n° 2 semble donner de meilleurs résultats.

D'une façon générale dans les deux types d'émulsions, ce sont les séchages rapides qui ont provoqué les déformations les plus marquées.

En ce qui concerne le glycérinage il est apparu que le taux de 6 % semblait, quel que soit le mode de séchage, atténuer les déformations du deuxième type.

Les plaques développées à froid ont donné de bons résultats sans toutefois permettre de considérer la température de développement comme un facteur déterminant de la diffusion parasite.

Si les causes de la diffusion parasite ne sont pas apparues nettement, nous pouvons cependant écarter quelques unes des hypothèses avancées

Tout d'abord les bactéries ne nous semblent pas en cause comme l'avaient suggéré certains auteurs, car le fait qu'elles proliféreraient plus particulièrement dans certaines tranches de l'émulsion paraît peu vraisemblable.

L'hypothèse des produits de fixage non éliminés pourrait être justifiée par les résultats des plaques du type R qui sont apparues plus déformées près du verre. Mais ceci n'est pas confirmé dans les émulsions G_5.

Le rôle joué par les conditions de séchage nous incite à penser que les déformations qui provoquent la diffusion parasite trouvent leur cause dans les tensions internes qui se créent dans la gélatine. Ces tensions peuvent être importantes et non homogènes dans le cas d'un séchage rapide dans lequel la faible vitesse de diffusion de l'eau ne peut équilibrer l'évaporation en surface. La non-homogénéité des tensions provoque des glissements dans les couches de gélatine qui entraînent un déplacement des grains développés.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) S. Biswas, B. Peters et Rama, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, A, 41, 1955, p. 154.
(2) H. Fay, *Z. Naturfor*, 10 *a*, 1955, p. 572.
(3) E. Lohrmann et M. Teucher, *Nuovo Cimento*, 3, 1956, p. 59.
(4) F. A. Brisbout, C. Dahanayate, A. Engler, P. H. Fowler et P. B. Jones, *Nuovo Cimento*, 3, 1956, p. 1400.
(5) A. J. Apostolakis, S. O. Clarke et J. V. Major, *Nuovo Cimento*, 5, 1957, p. 337.
(6) S. Biswas, N. Durga Prasad et S. Mitra, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, A, 46, 1957, p. 167.
(7) Dimensions des pellicules : 10 cm × 10 cm ; mesures effectuées dans la région centrale.
(8) M. M. Shapiro, *Handbuch der Physik*, 45, Berlin, 1958, p. 399.

(*Laboratoire de Physique corpusculaire, Faculté des Sciences de Caen.*)

ÉLECTRONIQUE NUCLÉAIRE. — *Méthode de discrimination des neutrons et des rayons* γ. Note (*) de MM. **Georges Ambrosino**, **Francis Cambou** et **Jean-Pierre Crettez**, présentée par M. Francis Perrin.

On décrit une méthode permettant le tracé de spectres de neutrons en présence de rayons γ avec un scintillateur d'anthracène. Cette méthode, fondée uniquement sur la discrimination des formes d'impulsions, utilise une coïncidence entre une sortie linéaire et une sortie sélective.

De précédents travaux ([1]) ont permis de mettre simplement en évidence les différences de forme des impulsions de scintillation dans un cristal d'anthracène : dans le cas des neutrons, l'intensité de la composante lente est, en valeur relative, 2,4 fois plus grande que dans le cas des rayons γ.

Plusieurs auteurs ont décrit des dispositifs utilisant ces différences de forme de scintillations et destinés à la détection des neutrons en présence de rayons γ. Dans le dispositif d'Owen ([2]), la charge d'espace qui existe entre la dernière dynode et l'anode rend négatives, sur la dernière dynode, les impulsions provenant des photons alors que celles provenant des protons restent positives. Dans le montage de Forte ([3]), une combinaison linéaire des impulsions recueillies sur l'anode et sur une dynode favorise la composante lente des impulsions, ce qui permet une discrimination des neutrons et des rayons γ. Les résultats quantitatifs donnés par Forte sont exprimés en fonction d'un seuil de discrimination. Ainsi les circuits de discrimination utilisés dans ces deux cas font intervenir en même temps la forme et l'amplitude.

Nous avons réalisé un spectromètre à protons de recul qui peut encore fonctionner avec un fond de dix rayons γ pour un neutron. Au réglage limite, toutes les impulsions dues aux protons sont conservées, même les plus petites.

L'appareil comporte un photomultiplicateur 56 AVP et un cristal d'anthracène cylindrique. Le montage comprend trois parties (*fig.* 1).

a. Une sortie prise sur la dixième dynode fournit une représentation linéaire du spectre des impulsions lumineuses, qu'elles soient produites par des neutrons ou des rayons γ.

b. Un circuit discriminateur, analogue à celui de Forte, qui distingue les formes indépendamment de la hauteur des impulsions. Les impulsions anodiques prises sur une résistance de 1 000 Ω interfèrent avec leur propre réflexion obtenue avec une ligne à retard de 1 000 Ω et de 50 ns; le signal se compose d'une partie négative dont la composante lente a été pratiquement éliminée et d'une partie positive absorbée par une diode.

Les impulsions prises sur la 13e dynode sont intégrées avec une constante de temps de l'ordre de 300 ns : ainsi le maximum contient une notable contribution de la composante lente.

On superpose la partie rapide de l'impulsion anodique et l'impulsion de la 13e dynode. Il est donc possible en ajustant le mélange de rendre

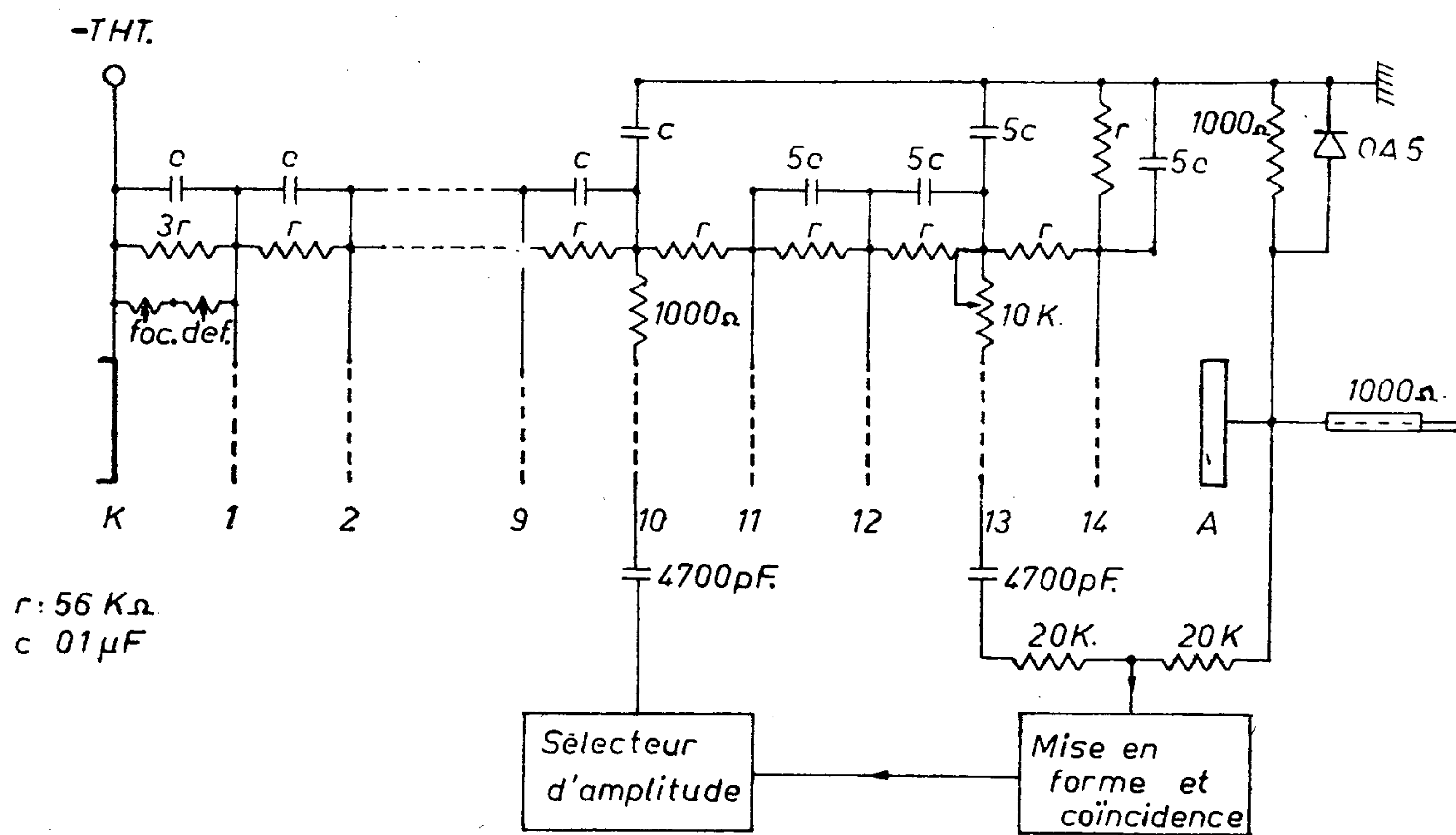


Fig. 1. — Schéma de montage.

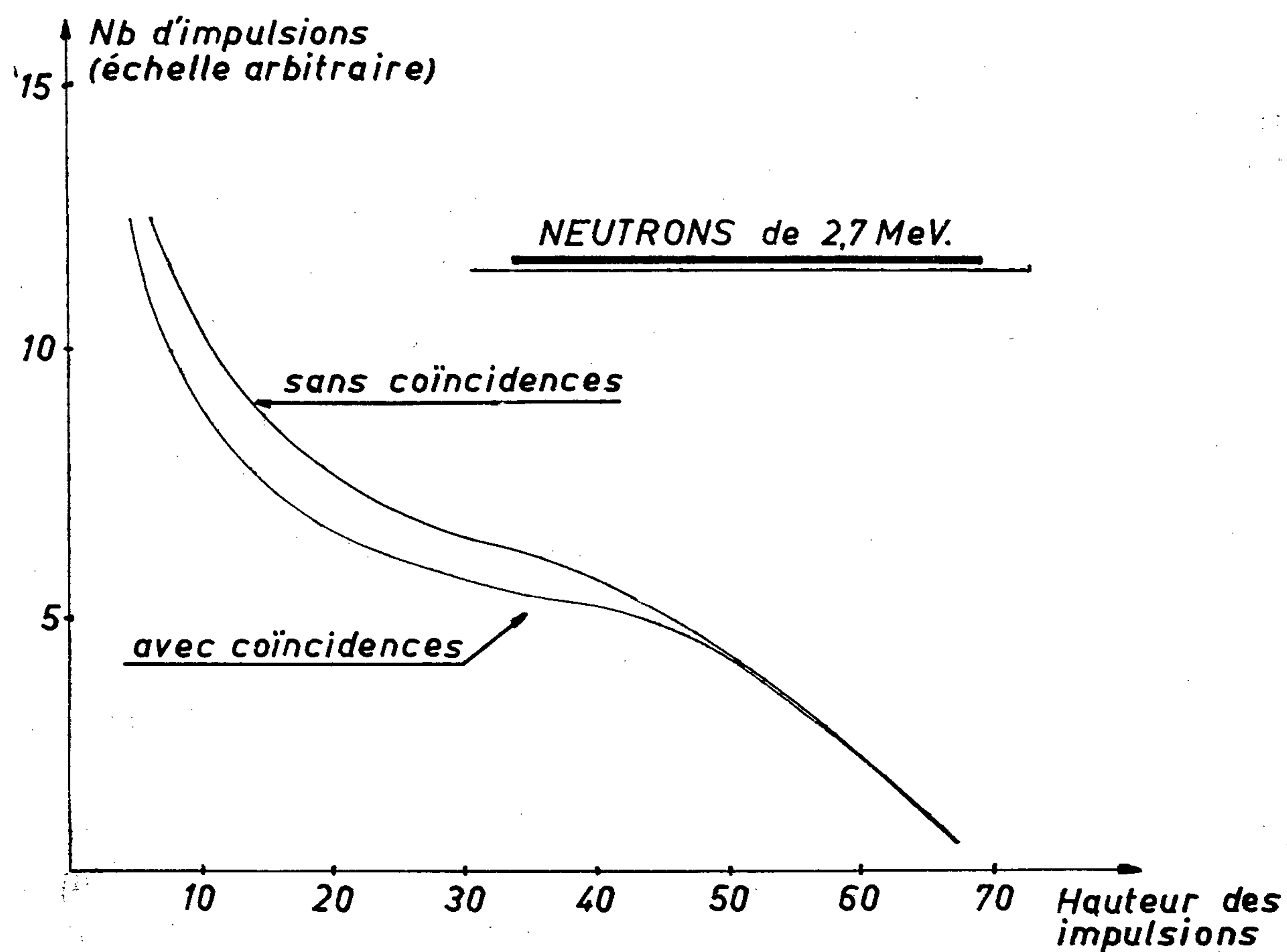


Fig. 2. — Réponse de l'anthracène, pour une irradiation constante, aux neutrons de 2,7 MeV avec et sans coïncidences.

nulles ou négatives les impulsions dues aux rayons γ tout en conservant positives celles dues aux neutrons.

c. Un circuit de coïncidences permet d'éliminer du spectre linéaire les

impulsions qui, n'étant pas positives dans le circuit discriminateur, ne sont pas dues aux neutrons.

Résultats expérimentaux. — La figure 2 représente les spectres des protons de recul dans l'anthracène irradié par des neutrons de 2,7 MeV. La réponse de l'anthracène aux protons d'énergie inférieure à 3 MeV, qui n'est pas linéaire, permet d'expliquer la courbure du spectre à basse énergie.

On trouvera sur la figure 3 la réponse de l'appareil à des sources γ (^{22}Na + ^{88}Y + Th); en première approximation, le cristal utilisé fournissait avec les neutrons de 2,7 MeV des impulsions de même hauteur

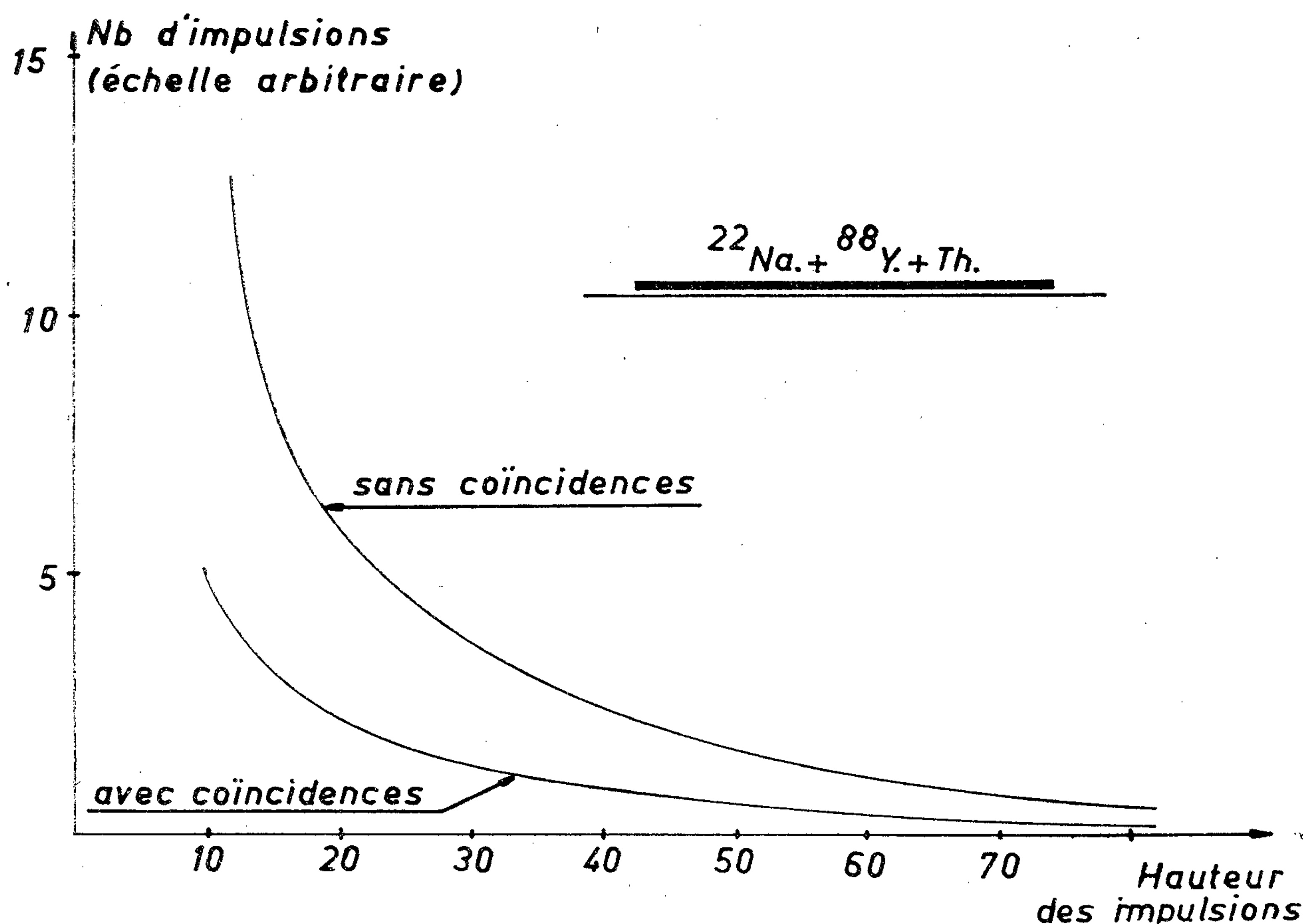


Fig. 3. — Réponse de l'anthracène, pour une irradiation constante, à des rayons γ (^{22}Na + ^{88}Y + Th) avec et sans coïncidences.

que celles fournies par les électrons Compton de 1,06 MeV du ^{22}Na. Ces figures montrent que l'utilisation des coïncidences, c'est-à-dire du circuit discriminateur, supprime une grande partie du spectre γ sans perturber celui des protons de recul.

Il est important de noter que la discrimination est exclusivement due aux différences de forme. En consentant à perdre la partie basse du spectre, c'est-à-dire en introduisant une certaine discrimination d'amplitude, la proportion des rayons γ éliminés est encore plus élevée.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) F. Cambou et G. Ambrosino, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1034.

(2) R. B. Owen, *Nucleonics*, 17, nº 9, 1959, p. 92.

(3) M. Forte, *Studia Ghisleriana*, 4e série, 2, 1959, p. 281-305.

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Sur l'apport des diagrammes de phases à la connaissance des interactions thermodynamiques.* Note (*) de MM. **Étienne Bonnier** et **Pierre Desré**, transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

Dans les diagrammes de phases des systèmes métalliques binaires, la courbure du liquidus au voisinage d'un constituant pur est caractéristique du mode d'interaction dans la solution liquide. Dans le cas particulier d'alliages présentant un diagramme de phases avec monotectique, une condition liée aux métaux purs permet de conclure sur la tendance à la démixtion des constituants à l'état liquide.

1. Pour tout système A-B tel que l'équilibre entre la phase liquide (A-B) et le solide pur $\langle A \rangle$ se traduise par la relation :

$$(1)\qquad \overline{\Delta G}_A = \overline{G}_{((A))} - G^0_{\langle A\rangle} = L_{f_A}\frac{T - T_{f_A}}{T_{f_A}}.$$

Le calcul de la courbure du liquidus au voisinage de l'axe A peut-être effectué d'abord en différenciant totalement les deux membres de (1),

$$(2)\qquad \frac{\partial \overline{\Delta G}_A}{\partial x_A}dx_A + \frac{\partial \overline{\Delta G}_A}{\partial T}dT = \frac{L_{f_A}}{T_{f_A}}dT;\qquad \frac{dT}{dx_A} = \frac{RT\dfrac{\partial \operatorname{Log} a_A}{\partial x_A}}{\dfrac{L_{f_A}}{T_{f_A}} - R\operatorname{Log} x_A + \overline{\Delta S}^{xs}_A}.$$

puis on exprime $\left(\dfrac{d^2T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1}$ par dérivation de (2) et passage à la limite, telle que $x_A = 1$; $T = T_{f_A}$; $\partial \log a_A/\partial x_A = 1$ (loi de Raoult) :

$$\frac{\partial^2 \log a_A}{\partial x_A^2} = \frac{d^2 a_A}{dx_A^2} - 1;\quad \overline{\Delta S}^{xs}_A = 0;\quad \left(\frac{\partial \overline{\Delta S}^{xs}_A}{\partial x_A}\right)_{x_A=1} = 0\quad \text{et par suite}\ \left(\frac{dT}{dx_A}\right)_{x_A=1} = \frac{RT^2_{f_A}}{L_{f_A}};$$

$$\left(\frac{d^2T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} = \frac{2R^2T^3_{f_A}}{L^2_{f_A}} + \frac{RT^2_{f_A}}{L_{f_A}}\left[\frac{d^2a_A}{dx_A^2} - 1\right]$$

et finalement

$$(3)\qquad \frac{d^2a_A}{dx_A^2} = 1 + \frac{L_{f_A}}{RT^2_{f_A}}\left(\frac{d^2T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} - \frac{2RT_{f_A}}{L_{f_A}}.$$

1° Si $(d^2a_A/dx_A^2)_{x_A=1}$ est positif, cela signifie que les écarts à l'idéalité sont positifs. D'où la condition (4) :

$$(4)\qquad \frac{L_{f_A}}{RT^2_{f_A}}\left(\frac{d^2T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} > \frac{2RT_{f_A}}{L_{f_A}} - 1.$$

a. Cette inégalité sera vérifiée en particulier, si $(d^2T/dx_A^2)_{x_A=1} > 0$ et $RT_{f_A}/L_{f_A} < 1/2$.

Dans le cas où l'élément A satisfait à la condition $RT_{f_A}/L_{f_A} < 1/2$ et donne avec l'élément allié B un liquidus à courbure positive au voisinage de A, l'écart

à l'idéalité sera positif. On peut citer les exemples suivants : Si-Ag, Si-Al, Si-Sn, etc.

b. Si $RT_{f_A}/L_{f_A} < 1/2$ avec $(d^2T/dx_A^2)_{x_A=1} < 0$, il n'est pas possible de donner directement le signe de l'écart à l'idéalité. Il faut alors calculer la courbure à l'aide du liquidus, mais ceci est extrêmement imprécis.

c. Cependant, pour les éléments remplissant la condition $RT_{f_A}/L_{f_A} < 1/2$, s'il y a écart négatif à l'idéalité ceci se traduit nécessairement par une courbure négative au voisinage de A. En effet si

$$(5) \qquad \left(\frac{d^2 a_A}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} < 0 : \quad \frac{L_{f_A}}{RT_{f_A}^2}\left(\frac{d^2T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} < 0 \quad \text{et par suite} \quad \left(\frac{d^2T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} < 0.$$

Pour les alliages Mn-Si; Ni-Si; Pt-Si, dont on connaît les écarts négatifs à l'idéalité, on vérifie bien que $(d^2T/dx_A^2)_{x_A=1}$ est négatif.

2° Un écart négatif à l'idéalité est exprimé par l'inégalité (4') :

$$(4') \qquad \frac{L_{f_A}}{RT_{fA}^2}\left(\frac{d^2T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} < \frac{2RT_{f_A}}{L_{f_A}} - 1.$$

a. Celle-ci sera en particulier vérifiée si $(d^2T/dx_A^2)_{x_A=} < 0$ et $RT_{f_A}/L_{f_A} > 1/2$. Or la plupart des éléments métalliques satisfont à cette dernière condition, par conséquent, si le liquidus au voisinage des constituants purs présente une courbure négative, les écarts à l'idéalité seront nécessairement négatifs.

La plupart des diagrammes de phases de systèmes comportant des composés définis entrent dans cette catégorie.

b. Si $(d^2T/dx_A^2)_{x_A=1} > 0$ il faut alors calculer la courbure...

c. Cependant, pour les éléments remplissant la condition $RT_{f_A}/L_{f_A} > 1/2$, s'il y a écart positif à l'idéalité, ceci se traduit nécessairement par une courbure positive au voisinage du corps pur; en effet, si $(d^2 a_A/dx_A^2)_{x_A=1} > 0$:

$$\frac{L_{f_A}}{RT_{fA}^2}\left(\frac{d^2T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} > 0 \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{d^2T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} > 0.$$

Des exemples nombreux sont fournis par les systèmes formant des monotectiques [1]. Si, A étant l'élément à plus haut point de fusion, $RT_{f_A}/L_{f_A} > 1/2$, ces systèmes présentent la courbure positive. En effet, la plupart de ces alliages sont le siège d'interactions simples dominées par l'effet de volume [1], qui se traduisent par des écarts positifs à l'idéalité pour toute la gamme de concentration. Quelques exceptions cependant attestent d'interactions plus complexes. Tel est le cas du système Ag-Bi [2] : la courbure négative au voisinage de $x_{Ag} = 1$ montre que les écarts sont négatifs (*cf.* 2°, *a*). Le point d'inflexion pour $x_{Ag} = 0,5$ montre la tendance aux écarts positifs pour les alliages plus riches en Bi.

2. Dans le cas particulier des systèmes formant un monotectique, il est également possible d'étudier le signe de la courbure du liquidus au voisinage du point eutectique.

1° D'une façon générale, cette partie du liquidus relative à l'équilibre $(AB) \rightleftharpoons < A >$ répond à l'équation linéaire ([2]) $\text{Log}\, x_A = f(1/T)$,

$$\text{Log}\, x_A = -\frac{\overline{\Delta H}_A + L_{f_A}}{R}\frac{1}{T} + \frac{\overline{\Delta S}_A^{xs}}{R} + \frac{L_{f_A}}{R},$$

après calcul de dT/dx_A et d^2T/dx_A^2 on voit que $(d^2T/dx_A^2)_{x_A = x_{AE}} < 0$ si

$$\frac{\overline{\Delta H}_A + L_{f_A}}{R}\frac{1}{T} > 2. \tag{6}$$

Si $L_{f_A}/RT > 2$ (7), (6) sera vérifié *a fortiori* car $\overline{\Delta H}_A > 0$.

Or, pour $T = T_{\text{Eutectique}} \# T_{f_B}$, (7) s'écrit $L_{f_A}/RT_{f_B} > 2$.

RT_{f_A}/L_{f_A} est une constante k caractéristique de A; il suffit donc, pour que (6) soit vérifié qu'on ait $T_{f_A}/kT_{f_B} > 2$. En général, RT_{f_A}/L_{f_A} est inférieur à 1. Dans le cas le plus défavorable, il suffira que $T_{f_A}/T_{f_B} > 2$, condition presque toujours vérifiée, d'où résulte une courbure négative au voisinage du point eutectique.

Alliage.	$\frac{T_{f_A}}{T_{f_B}}$.	k.	$\frac{T_{f_A}}{kT_{f_B}}$	Courbure.
AgNa	4,6	0,910	–	< 0
AlHg	4	0,739	–	< 0
AlIn	2,2	0,739	–	< 0
CuBi	2,5	0,868	–	< 0
CuSb	2,3	0,868	–	< 0
CuTl	2,4	0,868	–	< 0
ZnGa	2,3	0,789	–	< 0
AlSn	1,85	0,739	2,5	< 0

2° Lorqu'on est en présence de monotectique à interactions simples et que $RT_{f_A}/L_{f_A} > 1/2$, conditions plus restrictives que pour (2, 1°) mais qui représentent cependant la presque totalité des cas, on montre que $(d^2T/dx_A^2)_{x_A=1}$ est positif, (*cf.* 1, 2°, *c*) et que, par suite, la courbure change de signe entre $x_A = 1$ et $x_A = x_{AE}$.

Il y a donc obligatoirement au moins un point d'inflexion ou une discontinuité due à une démixtion dans l'état liquide.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1049.

([2]) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1664.

(*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Grenoble.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Influence de la structure des raies de résonance paramagnétique électronique sur la polarisation dynamique des noyaux.* Note (*) de MM. **Jean-Loup Motchane** et **Jean Uebersfeld**, présentée par M. Francis Perrin.

La polarisation nucléaire dynamique dans les solides paramagnétiques à raie de résonance électronique inhomogène est étudiée en fonction du champ de saturation.

Dans des publications antérieures ([1]), ([2]) on a décrit un nouvel effet de polarisation dynamique des noyaux en présence de centres paramagnétiques, effet qui a été appelé double effet ou effet solide. Le coefficient d'augmentation de la polarisation a été calculé dans le cas où un spin électronique et un spin nucléaire étaient en interaction statique ([3]) et dans le cas où la polarisation nucléaire s'étendait par diffusion à une phase liquide ([4]). Les calculs de (3) ont été faits avec l'hypothèse de l'homogénéité de la raie de résonnance électronique.

Le but de la présente Note est d'étudier la polarisation dynamique dans le cas où la raie électronique est inhomogène. Les centres paramagnétiques sont supposés assez nombreux pour rendre négligeable l'effet de la diffusion.

Les notations utilisées sont celles de ([3]). Soit ν'_e la fréquence de résonance électronique d'un « paquet de spins » de la raie inhomogène, ν_N la fréquence de résonance nucléaire des noyaux polarisés, S_0 et I_0 la polarisation électronique et nucléaire à l'équilibre, $w = \frac{1}{2t_1}$ et $w\gamma$ les probabilités de relaxation électronique et nucléaire.

On appelle : $w\alpha_0$ la probabilité de relaxation aux fréquences $\nu'_e \pm \nu_N$; $w\alpha_1$, $w\beta_1$ et $w\delta_1$ les probabilités des transitions induites par le champ magnétique tournant (champ saturant) aux fréquences $\nu'_e + \nu_N$, $\nu'_e - \nu_N$ et ν'_e respectivement.

La polarisation nucléaire dynamique I_z est dans ces conditions :

$$(1)\qquad I_z = \frac{1}{D}[(2\alpha_0 + 2\gamma)(2\alpha_0 + 2 + \alpha_1 + \beta_1 + 2\delta_1)I_0 + (2\alpha_0 + 2)(\alpha_1 - \beta_1)S_0],$$

avec

$$D = (2\alpha_0 + 2\gamma)(2\alpha_0 + 2 + \alpha_1 + \beta_1 + 2\delta_1) + (2\alpha_0 + 2 + 2\delta_1)(\alpha_1 + \beta_1) + 4\alpha_1\beta_1.$$

La formule (1) est une généralisation immédiate de la formule (5) de ([3]).

On peut écrire

$$\frac{I_z}{I_0} = \frac{S_0}{I_0} f_1(\nu'_e) + (2\alpha_0 + 2\gamma) f_2(\nu'_e),$$

$f_1(\nu'_e)$ et $f_2(\nu'_e)$ définies par la formule (1), sont des fonctions de ν'_e par l'intermédiaire de α_1, β_1 et γ_1.

On sait que

$$\alpha_1 = \alpha_0 s g(\nu'_e,\ \nu - \nu_N),$$
$$\beta_1 = \alpha_0 s g(\nu'_e,\ \nu + \nu_N),$$
$$\delta_1 = s g(\nu'_e,\ \nu),$$

ν est la fréquence du champ magnétique tournant, s est le paramètre de saturation d'un paquet de spin ($s = \gamma_e^2 H_1^2 t_1 t_2$, où t_2 est le temps de relaxation spin-spin, H_1 le champ tournant de saturation et γ_e le rapport gyromagnétique de l'électron). $g(\nu'_e,\ \nu)$ est le profil de la courbe de résonance d'un paquet de spin.

Si $G(\nu'_e)$ est la fonction de répartition normalisée des fréquences ν'_e (profil de la raie de résonance inhomogène) le coefficient d'amplification moyen $\rho = \frac{\bar{I}_z}{I_0}$ s'écrira

$$\rho = \frac{S_0}{I_0}\bar{f}_1 + (2\alpha_0 + 2\gamma)\bar{f}_2$$

avec

$$\bar{f}_i = \int_0^\infty f_i(\nu'_e)\, G(\nu'_e)\, d\nu'_e \qquad (i = 1,\ 2)$$

Le calcul des $\bar{f}_i$ se simplifie si l'on remarque que α_1, β_1 et δ_1 n'ont de valeur notable que dans des intervalles petits situés respectivement autour des fréquences $\nu - \nu_N$, $\nu + \nu_N$ et ν.

Si l'on admet que la fonction de répartition $G(\nu'_e)$ a une forme de Lorentz et si l'on pose

$$G(\nu'_e) = \frac{2T_2}{1 + 4\pi^2 T_2^2 (\nu'_e - \nu_0)^2},$$

où ν_0 est la fréquence centrale de la fonction de répartition, on obtient l'expression suivante pour le coefficient d'amplification dans le cas où $\nu = \nu_0 \mp \nu_N$:

$$(2) \qquad \rho = 1 \pm A \frac{T_2}{t_2} \frac{\nu_0}{\nu_N} as(1 + as)^{-\frac{1}{2}} \Phi^{-1}(s)$$

avec

$$\Phi(s) = 1 + \frac{1 + 3B}{1 + B}\frac{T_2}{t_2}(1 + as)^{\frac{1}{2}} + \frac{3B}{1 + B}\left(\frac{T_2}{t_2}\right)^2 (1 + as) + \frac{B}{1 + B}\left(\frac{T_2}{t_2}\right)^3 (1 + as)^{\frac{3}{2}},$$

$$a = \frac{\alpha_0}{2(\alpha_0 + \gamma)},$$

$$A = \frac{4\nu_N^2}{4\nu_N^2 + \frac{1}{4\pi^2 T_2^2}} = \frac{1}{1 + B}, \qquad B = \frac{1}{4}\left(\frac{1}{2\pi\nu_N T_2}\right)^2.$$

La formule (2) montre que le caractère inhomogène de la raie électronique affecte de façon sensible la croissance du coefficient d'amplification de la polarisation nucléaire en fonction du champ de saturation, et ceci quelle que soit la valeur relative de ν_N et de la demi-largeur à mi-hauteur $1/2\pi T_2$ de la

fonction de répartition $G(\nu'_e)$. On a supposé que $G(\nu'_e)$ était une fonction de Lorentz pour expliciter les calculs mais les résultats gardent la même forme lorsqu'on représente $G(\nu'_e)$ par une autre fonction, ayant l'allure d'une courbe en cloche.

Les calculs précédents peuvent s'étendre dans les cas où la diffusion intervient.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) E. Erb, J.-L. Motchane et J. Uebersfeld, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2121.

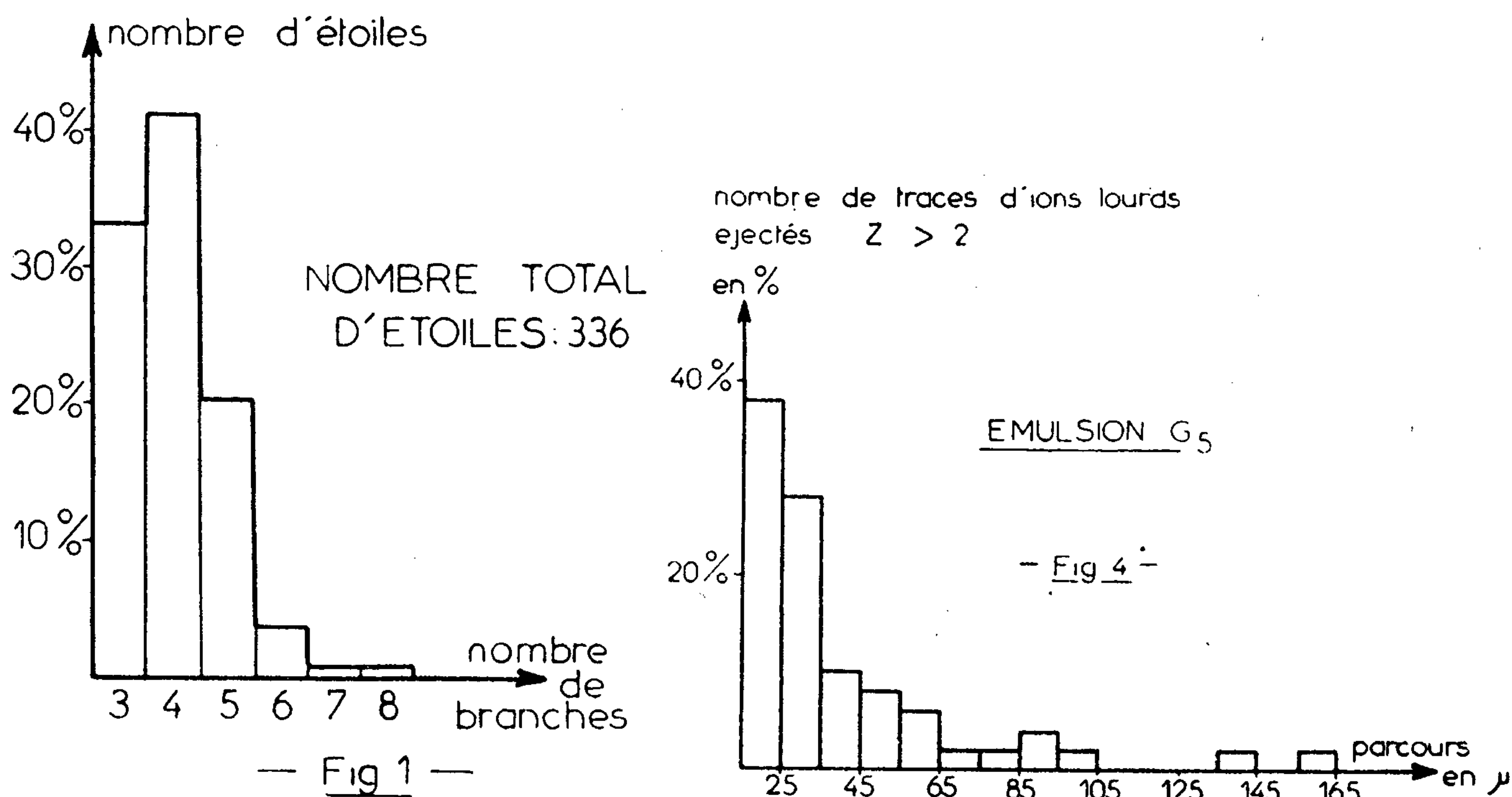
(2) A. Abragam et W. G. Proctor, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2253.

(3) J.-L. Motchane et J. Uebersfeld, *J. Phys. Rad.*, **21**, 1960, p. 194.

(4) H. C. Torrey, J. Korringa, D. O. Seevers et J. Uebersfeld, *Phys. Rev. Letters*, **3**, 1959, p. 418.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Étude préliminaire des réactions nucléaires provoquées par des ions Néon* 20 *de* 200 MeV *dans les émulsions ionographiques.* Note de MM. **Raymond Pfohl**, Mlle **Christiane Gegauff** et M. **Jean-Pierre Lonchamp**, présentée par M. Francis Perrin.

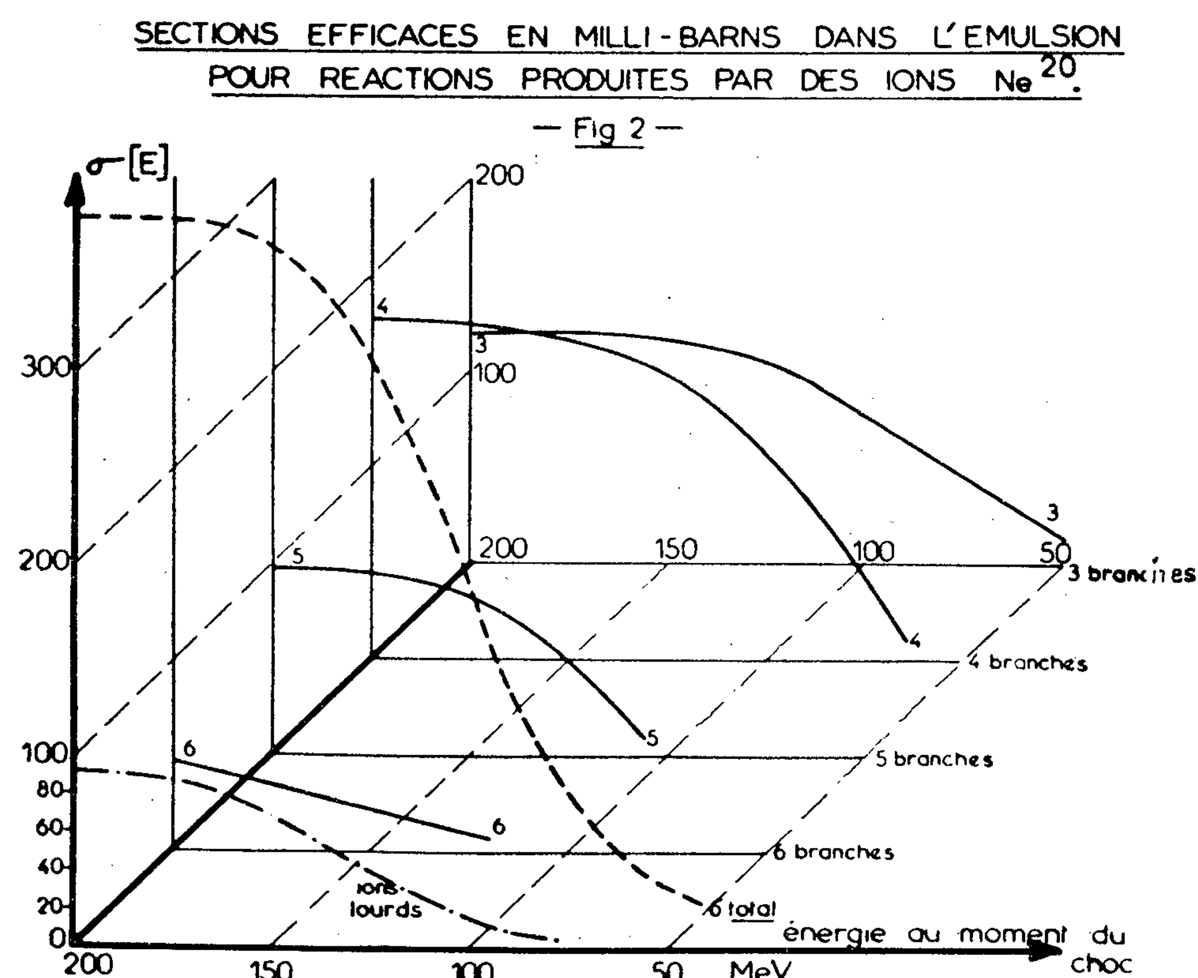
Les réactions nucléaires provoquées par des ions lourds ont fait l'objet d'un certain nombre d'études récentes. Les méthodes d'investigations utilisées sont d'une part, les méthodes radiochimiques (1), d'autre part, les méthodes de compteur (2). La technique des émulsions ionographiques semble particulièrement intéressante pour ce genre d'étude. Mentionnons par exemple dans ce domaine les travaux de Miller pour des ions de ^{12}C (3) et ceux de Parfanovitch pour les ions de ^{14}N et ^{16}O (4). Nous nous proposons

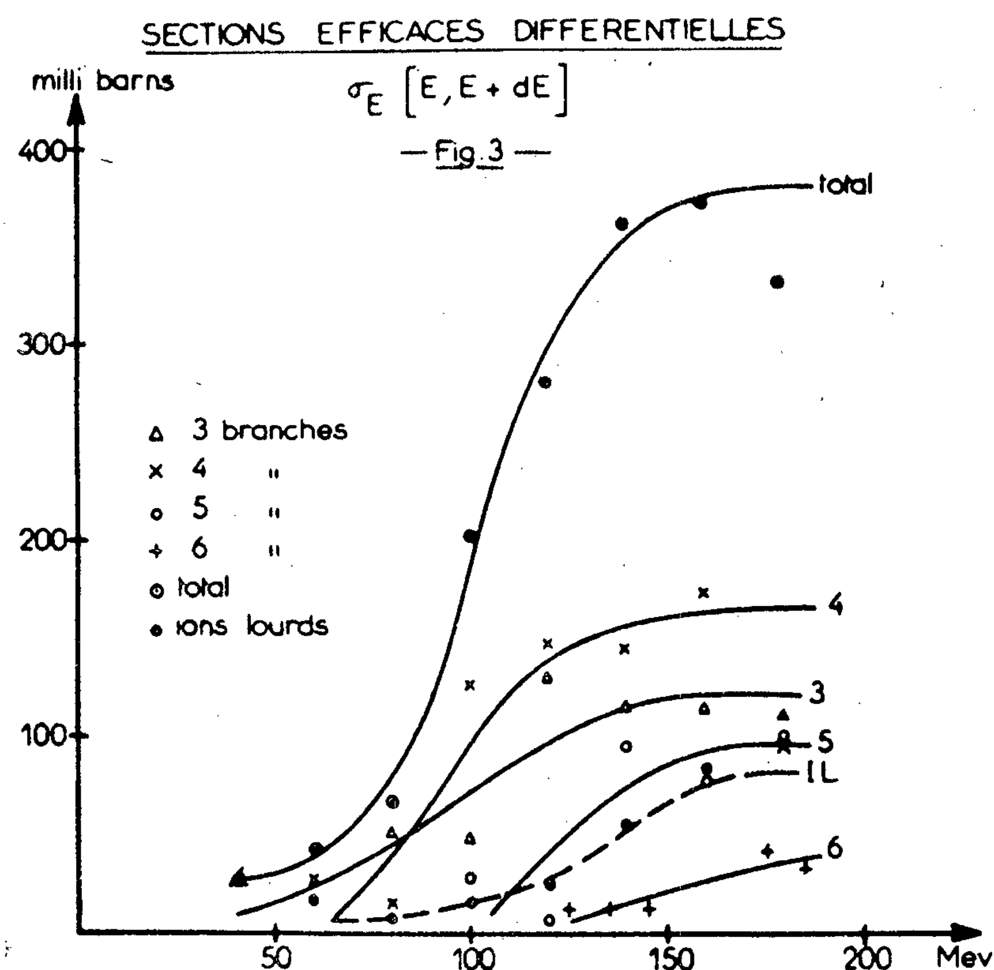


d'étudier les réactions produites par interaction des ions ^{20}Ne avec les constituants des émulsions ionographiques Ag, Br, C, N, O, H. Les émulsions utilisées sont du type Ilford G_5, C_2 qui ont été exposées aux ions ^{20}Ne accélérés à 200 MeV par l'accélérateur linéaire de Berkeley (5). Les émulsions G_5 sont favorables pour discriminer des ions lourds. Les émulsions C_2 sont plus favorables pour la discrimination entre particules légères. Dans une première partie de ce travail, nous exposons d'abord quelques résultats expérimentaux. La répartition des « étoiles » en fonction du nombre de branches est reproduite sur la figure 1.

L'histogramme portant sur 336 étoiles montre un maximum pour quatre branches. Nous avons étudié la section efficace d'interaction en fonction de l'énergie de l'ion incident au moment du choc. Cette énergie est déduite de la relation parcours-énergie des ions ^{20}Ne dans l'émulsion [Barkas (5)].

La figure 2 représente les sections efficaces pour une énergie $E \leqq E_i$ en fonction de E_i (énergie cinétique au moment du choc), pour toutes les étoiles (σ_t), puis pour les étoiles à 3, 4, 5 et 6 branches séparément.





La figure 3 représente les sections efficaces différentielles en fonction de l'énergie pour un intervalle (E, E + dE). La courbe IL représente la section efficace différentielle pour les ions lourds éjectés. L'étude des diverses courbes nous montre que les étoiles à 3, 4, 5, 6, 7 et 8 branches apparaissent progressivement pour des valeurs de E croissantes. Dans le

domaine d'énergie considéré, pour voir apparaître une étoile ayant une branche en plus, il faut une augmentation d'énergie minimale d'environ 30 MeV. Nous avons également étudié le nombre moyen de branches des étoiles en fonction de l'énergie E. Ce nombre est croissant de 3,1 $\pm$ 0,4 à 4,3 $\pm$ 0,3; ce qui est en accord avec nos graphiques précédents.

Nous avons porté une attention particulière aux ions lourds $Z > 2$ éjectés au cours des réactions nucléaires étudiées. Pour discriminer les ions lourds, nous utilisons les résultats du groupe de méthodologie du laboratoire concernant l'amincissement des traces d'ions lourds [6]. Le pourcentage d'ions lourds dans nos réactions est de 40 % $\pm$ 2 %.

La figure 4 nous donne l'histogramme des parcours des ions lourds éjectés. Nous avons étudié la répartition angulaire des ions lourds. Il y a une très forte collimation vers l'avant. Pour finir, nous avons comparé la répartition angulaire de toutes les branches dans le système du laboratoire avec celle des ions lourds pour des secteurs de 60°. Le tableau résume ces résultats.

Angle de l'incident jusqu'au centre du secteur........................	0°.	$\pm$ 60° (moyenne).	$\pm$ 120° (moyenne).	180°.
Toutes branches..........	53,4 %	15,6 %	6,6 %	2,1 %
Ions lourds..............	85,5	7,2	-	-

(1) BEYDON, CRUT et OLKOWSKY, *Nucl. Phys.*, 2, 1956-1957, p. 619-623.

(2) ZUCKER, *Congrès de Paris*, 1958.

(3) MILLER, *Thèse*, U. C. R. L., 1902 (1952).

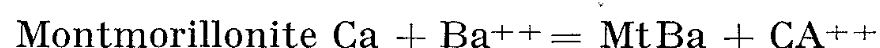
(4) PARFANOVITCH, *J. E. T. P.*, 31, 1956, p. 188.

(5) BARKAS, *U. C. R. L.*, 8763 (1959), (Plaques mises à la disposition de M. le Professeur P. Cüer par W. Barkas.)

(6) CH. GEGAUFF, *Thèse*, Strasbourg, 1959 (sous presse aux *Annales de Physique*); CH. GEGAUFF, J. P. LONCHAMP, *Nuovo Cimento*, X, vol. 16, p. 520-531.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la chaleur de réaction de l'échange ionique calcium-baryum dans la montmorillonite.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Leibenguth** et **Raymond Wey**, présentée par M. Francis Perrin.

En déterminant la constante d'équilibre pour la réaction :



$$\text{Montmorillonite Ca} + Ba^{++} = \text{MtBa} + CA^{++}$$

à différentes températures, on a pu calculer la variation d'enthalpie correspondante. Cet échange ionique est pratiquement indépendant de la température.

On peut calculer l'effet thermique (ΔH) d'une réaction en phase condensée connaissant la variation en fonction de la température de la constante d'équilibre thermodynamique K correspondante. On applique l'isochore de van't Hoff sous la forme

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

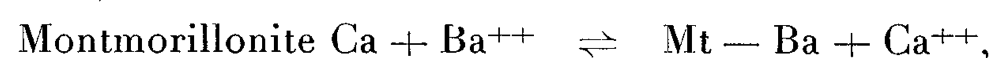
La difficulté essentielle est de déterminer la constante d'équilibre pour une réaction d'échange d'ions. Il ne suffit pas de connaître l'activité des ions en solution, il faudrait également mesurer l'activité des ions adsorbés.

Utilisant un raisonnement thermodynamique plus général, Gaines et Thomas [1] ont résolu le problème pour des échangeurs « modèles » satisfaisant aux conditions suivantes :

— leur structure est inaltérable, ils possèdent un nombre fixe de sites d'échange de cations par unité de masse d'adsorbant;

— ils ne prélèvent de la solution que de l'eau en dehors des cations échangeables.

Nous avons vérifié que dans le cas de l'échange :



$$\text{Montmorillonite Ca} + Ba^{++} \rightleftharpoons \text{Mt} - \text{Ba} + Ca^{++},$$

l'argile utilisée satisfait aux conditions du modèle ci-dessus.

En appliquant les raisonnements de Gaines et Thomas on peut alors calculer la constante d'équilibre par la relation

$$\text{(1)} \qquad \text{Log}\,K = \int_0^1 \text{Log}\,K'\, d\left(\frac{q}{Q}\right) - ({}^n\text{Ba} - {}^n\text{Ca})\,\text{Log}\, a_s,$$

où

$$K' = \frac{(\text{Ca}).\gamma\,\text{Ca}[\text{Ba}]}{(\text{Ba}).\gamma\,\text{Ba}[\text{Ca}]},$$

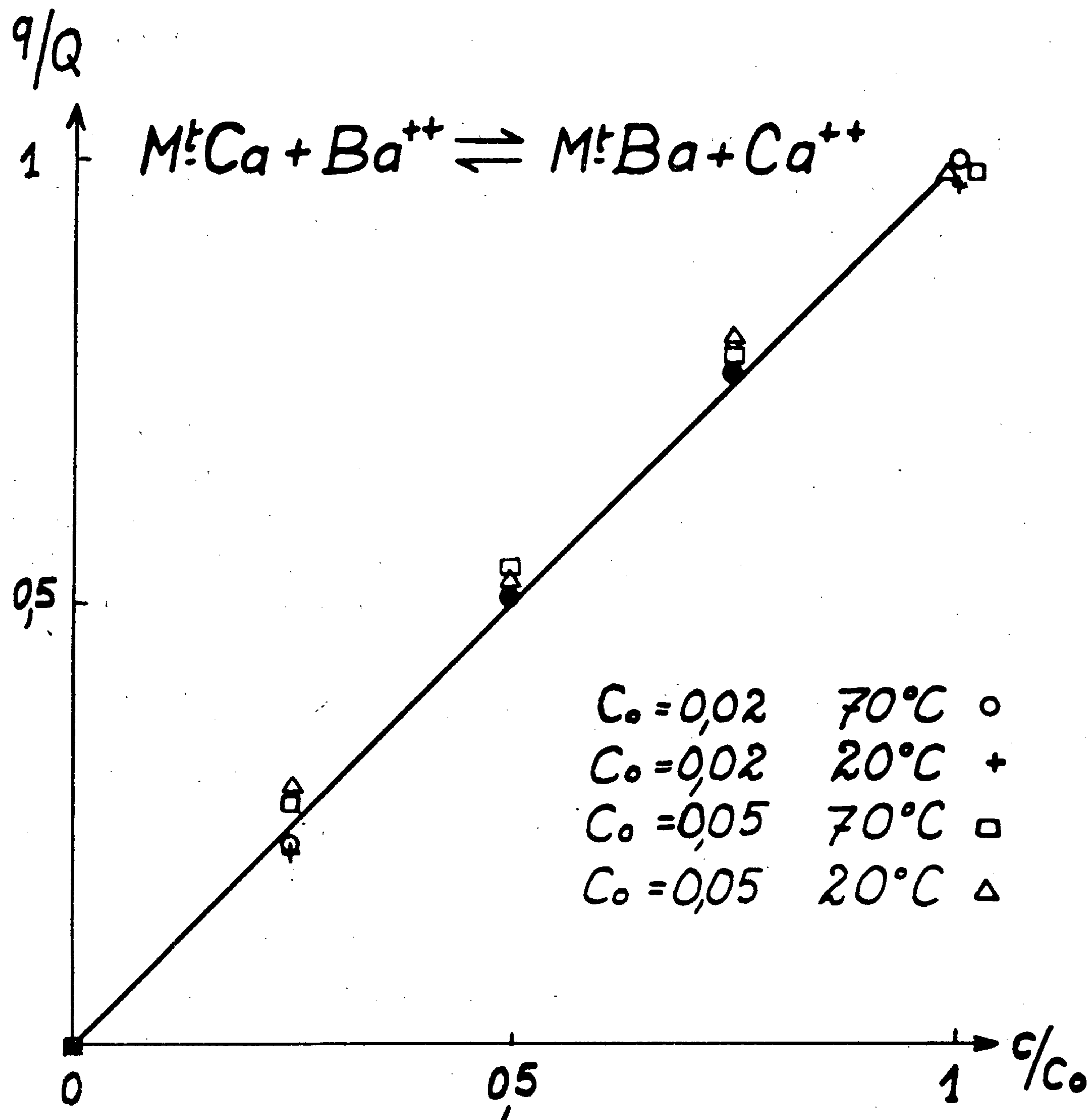
$(\text{Ca}).\gamma\,\text{Ca}$ étant l'activité de l'ion Ca en solution;

$[\text{Ca}]$ étant la concentration de l'ion Ca dans l'argile;

$$\frac{q}{Q} = \frac{[\text{Ba}]}{[\text{Ba}] + [\text{Ca}]},$$

la fraction de la capacité d'échange de cations de l'argile qui est saturée par Ba^{++};
${}^{n}Ba$, ${}^{n}Ca$, le nombre de molécules d'eau adsorbée par l'argile Ba et Ca;
a_s, l'activité de l'eau adsorbée par l'argile.

On raisonne sur une quantité d'argile contenant 1 équiv-g de cations échangeables; pour la montmorillonite dont la capacité d'échange de cations est de 1,05 équiv-g par kilogramme d'argile calcinée à 1000° C, l'unité de poids sera de 950 g.



Pour déterminer K il faut connaître un ensemble de valeurs K′ correspondant à une isotherme d'adsorption complète (q/Q variant de 0 à 1) obtenue en mettant l'argile en contact avec des solutions de force ionique et de température constantes et dont seul $c/c_0 = (Ba)/[(Ba) + (Ca)]$ varie.

A des températures inférieures à 75° C on a utilisé le mode opératoire suivant : un tube de verre est rempli d'agrégats orientés de montmorillonite-Ca non dispersables dans l'eau. On constitue ainsi une colonne qu'on fait traverser par une solution de c/c_0 connu; exemple : solution 0,02 N en Cl^-, 0,005 N en Ba, 0,015 N en Ca, c'est-à-dire $c/c_0 = 0,25$.

L'équilibre est atteint lorsque la solution sortant de la colonne a même composition que la solution injectée. On lave rapidement la colonne à l'eau et détermine la teneur en Ba et Ca échangeable de l'argile. On peut alors calculer q/Q et K' pour la valeur c/c_0 choisie.

En même temps, les valeurs expérimentales permettent de vérifier la constance de la capacité d'échange de cations (Q).

Le tube de verre formant colonne est entouré d'un manchon dans lequel circule de l'eau à température constante, on peut ainsi fixer également la valeur de cette variable.

Pour vérifier la validité du raisonnement de Gaines et Thomas, il faut déterminer au moins deux isothermes d'adsorption pour une même température mais pour des solutions de force ionique différente. On obtient ainsi deux valeurs de K qui doivent être identiques.

Nous avons donc déterminé les isothermes d'adsorption à 30 et 70° C pour des solutions de force ionique correspondant à $c_0 = 0{,}02$ et 0,05 N en Cl^-.

Les résultats sont donnés sous forme graphique : en abscisse c/c_0, en ordonnées q/Q. Aux erreurs expérimentales près les points se situent sur la droite correspondant à $K' = 1$, quelle que soit la valeur de c_0 et de la température. L'intégrale de l'équation (1) est donc nulle dans tous les cas. Mais pour déterminer K il faut également évaluer le second terme de l'équation (1). La valeur de a_s est certainement différente de 1 puisque l'eau est adsorbée. Nous avons déterminé la différence des quantités d'eau adsorbées par les argiles Ca et Ba : elle est pratiquement nulle; il en résulte donc que la constante thermodynamique de l'échange Ca, Ba dans la montmorillonite est égale à l'unité aussi bien à 30 qu'à 70° C. Pour savoir si ΔH est réellement nul nous avons effectué des essais à 220° C; on opère en autoclave et l'on met l'argile au contact avec la solution lorsque la température d'expérience est atteinte. Des contacts successifs sont nécessaires pour obtenir l'équilibre, à chaque fois on renouvelle la solution c/c_0 choisie.

La détermination de la distribution ionique à l'équilibre confirme que la capacité d'échange de cations de l'argile est indépendante de la température mais l'argile adsorbe légèrement plus de Ba que de Ca, K' correspondant à 1,2 au lieu de 1. En admettant qu'à cette température K' est toujours égal à K, on détermine pour ΔH une valeur voisine de 0,3 kcal. La réaction d'échange étudiée est donc très faiblement endothermique car elle correspond à l'échange de 1 équiv-g de Ca par Ba, c'est-à-dire à 950 g de montmorillonite. En pratique, on pourra donc toujours négliger cet effet thermique.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) G. L. GAINES et H. C. THOMAS, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 714.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparation d'oxydes et de sulfures de rhénium et étude de leurs spectres X d'absorption.* Note (*) de Mlles **Suzanne Tribalat**, **Marie-Louise Jungfleisch** et M. **Vincent Collet**, présentée par M. Francis Perrin.

Les oxydes et sulfures de rhénium ont été préparés en apportant quelques modifications aux méthodes déjà décrites. Les spectres d'absorption X de ces composés ont ensuite été étudiés dans la région L.

Dans le cadre des recherches effectuées au Laboratoire de Chimie-Physique sur les spectres d'absorption X des composés du rhénium, nous avons été amenés à préparer les oxydes et sulfures de rhénium et à étudier leurs spectres X d'absorption dans la région L.

Préparation des composés. — Les composés de rhénium ont été préparés et analysés (en mai 1959) par les méthodes classiques; les références bibliographiques figurent dans les ouvrages généraux concernant le rhénium [1]. Cependant nous avons apporté quelques modifications en particulier en ce qui concerne la préparation du disulfure.

Re_2O_7. — Nous avons obtenu l'oxyde supérieur en oxydant 5 g de rhénium par l'oxygène entre 370 et 490° en 1 h 45 mn dans un tube de pyrex suivi d'ampoules pour condenser le produit. L'oxyde a été redistillé deux fois puis enfermé dans un sachet de polyéthylène à l'abri de l'humidité. Le spectre a été pris à travers le produit ensaché pour éviter la formation d'acide perrhénique.

ReO_3 *et* ReO_2. — Le trioxyde a été préparé par chauffage du complexe heptoxyde et dioxane à 150° sous azote pendant 1 h 30 mn. Il n'est pas utile d'opérer en ampoule scellée. Après séchage 1 h sous vide à 200°, le titre était de 99,4 %.

Une partie du trioxyde a été transformé en dioxyde par chauffage sous vide. Un mécanisme a été proposé par Deschanvres pour cette réaction [2]. Nous avons chauffé à 650-680° pendant 1 h. Le produit obtenu peut être considéré comme pur aux erreurs d'analyse près.

Re_2S_7 *et* ReS_2. — Nous avons précipité l'heptasulfure par l'hydrogène sulfuré à partir de 16 g de perrhénate de potassium dissous dans 500 ml d'acide chlorhydrique 4 N. Titre en Re_2S_7 après les différents lavages et le séchage : 100 %. D'après Noddack, Re_2S_7 se décompose complètement en ReS_2 à 600° sous vide ou sous azote. En fait, la transformation n'est pas complète à cette température, ce que Traoré [3] a, de son côté, constaté en même temps que nous et il est nécessaire d'opérer à température plus élevée.

Après 2 h à 680-730° sous azote, nous avons obtenu un produit qui lavé au sulfure de carbone et séché titrait 89 % de ReS_2. Nous avons admis pour le calcul que l'autre constituant était Re_2S_7. Après 5 h à 730-750°,

le rapport molaire S/Re est de 2,01. Nous considérons donc le produit obtenu comme pur aux erreurs d'analyse près. Sous vide les résultats sont très comparables.

Mme Bonnelle et Mlle Guiral ont examiné les diagrammes de diffraction X de nos différents sulfures de rhénium. Pour le plus pur de nos échantillons de disulfure, le diagramme de Re_2S_7 n'apparaît plus.

Spectres X. — Afin de nous placer dans des conditions identiques pour la série des composés, nous avons repris le spectre d'absorption L du métal. Nous avons retrouvé les valeurs des longueurs d'onde données par Mlle Y. Cauchois ([4]), valeurs que nous avons conservées dans le tableau.

Les épaisseurs des écrans absorbants ont été déterminées suivant la méthode déjà décrite ([5]).

Il est intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus par Mlle I. Manescu ([6]) relatifs à ReO_2, 2 H_2O et K ReO_4.

Les positions des discontinuités des composés se trouvent déplacées vers les grandes fréquences par rapport à celle du métal. Ce déplacement est fonction de la valence et du type de composé. On peut noter cependant qu'à degré de valence égal le déplacement est plus important pour l'oxyde que pour le sulfure correspondant.

Il existe des raies blanches pour tous ces composés sur les spectres d'absorption L_{III} et L_{II}. Les structures d'absorption comprennent deux bandes noires, la première (α) nette à deux maximums, la seconde (β) plus floue.

Les valeurs numériques contenues dans le tableau sont relatives aux positions de la discontinuité, de la raie blanche et des deux maximums de la première structure α.

Les valeurs sont données avec une précision de $\pm$ 0,05 uX dans les colonnes 1 et 3 du tableau.

	L_{III}.		R. B.		α 1er Max.		α 2e Max.	
	λ(uX).	Δ(eV).	λ(uX).	δ(eV).	λ(uX).	δ(eV).	λ(uX).	δ(eV).
Re Métal ([4])	1174,63	0	1174,05	5,3	1172,9	14,9	1171,6	27,2
ReO_2	1174,32	2,82	1173,67	5,9	1172,6	15,4	1171,8	22,7
ReO_3	1174,23	3,64	1173,62	5,5	1172,2	18,2	1171,1	28,2
Re_2O_7	1174,09	4,84	1173,47	4,2	1172,5	14,6	1171,0	28,2
ReS_2	1174,34	2,63	1173,71	3,3	1172,9	12,9	1171,8	22,8
Re_2S_7	1174,17	4,14	1173,64	4,8	1172,8	12,3	1172,2	18,0

Δ(eV), différence d'énergie entre les discontinuités des composés et celle du métal;
δ(eV), différences d'énergie entre les structures et les discontinuités respectives.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) S. Tribalat, *Rhénium et technétium*, Gauthier-Villars, Paris, 1957 et *Traité de Chimie minérale* de P. Pascal, 16, Paris, 1960.
([2]) A. Deschanvres, *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 1217.
([3]) K. Traore, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 280.
([4]) Y. Cauchois, *J. Phys.*, 8, 1937, p. 267.
([5]) V. Collet, *Thèse*, Gauthier-Villars, Paris, 1959.
([6]) I. Manescu, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1010.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Calcul des niveaux d'énergie de l'ion positif du butadiène.* Note (*) de M. **Jean-Claude Lorquet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Cet ion a déjà été étudié antérieurement par une application complète de la méthode des orbitales atomiques ([1]) ainsi que par un traitement d'interaction de configuration complet appliqué à l'état fondamental uniquement ([2]). Nous avons repris le calcul des niveaux électroniques de l'ion, pour la forme trans de la molécule, en utilisant la méthode du champ self-consistant suivie d'un traitement complet d'interaction de configuration. Dans tous ces calculs, on ne considère explicitement que les trois électrons π, et l'on remplace les 26 autres électrons σ par un potentiel effectif. Les données expérimentales indiquent en effet que c'est un électron π qui est arraché à la molécule au cours de l'ionisation.

Pour les raisons que nous avons exposées précédemment ([3]), nous avons utilisé les mêmes orbitales atomiques pour la molécule et pour l'ion, ce qui nous a permis d'extraire les intégrales atomiques du travail de Parr et Mulliken sur la molécule neutre ([4]). Pour les itérations, nous avons utilisé la méthode des conditions de self-consistance de Lefebvre ([5]) en utilisant au départ les orbitales self-consistantes de la molécule neutre calculées par Parr et Mulliken. Le premier tableau ci-dessous donne les orbitales self-consistantes de l'ion et les énergies associées ainsi obtenues. χ_a, χ_b, χ_c et χ_d désignent les orbitales atomiques $2p_z$ centrées sur les atomes a, b, c, d ([4]) servant de base au développement des orbitales moléculaires φ_1, φ_2, φ_3, φ_4 numérotées dans l'ordre croissant de leurs énergies. L'état fondamental correspond à la configuration $|\varphi_1\bar{\varphi}_1\varphi_2|$, de symétrie ^2B_g. Son énergie calculée est de $3W_{2p} - 50{,}6228$ eV, W_{2p} étant l'énergie d'un électron $2p\pi$ dans un atome de carbone dans son état de valence. La valeur de ce terme n'est pas connue avec exactitude. La détermination la plus récente à partir de termes spectroscopiques ([6]) donne $W_{2p} = -11{,}16$ eV, mais la confrontation des calculs avec l'expérience ([1]), ([2]), ([7]) fournit généralement une valeur moins élevée.

Orbitales self-consistantes.	Énergie (eV).	Symétrie.
$\varphi_1 = 0{,}3110(\chi_a+\chi_d) + 0{,}4984(\chi_b+\chi_c)$	$\varepsilon_1 = -8{,}7153$	A_u
$\varphi_2 = 0{,}5145(\chi_a-\chi_d) + 0{,}4141(\chi_b-\chi_c)$	$\varepsilon_2 = -2{,}8835$ $\bar{\varepsilon}_2 = -7{,}5593$	B_g
$\varphi_3 = 0{,}6671(\chi_a+\chi_d) - 0{,}4380(\chi_b+\chi_c)$	$\varepsilon_3 = 6{,}0192$	A_u
$\varphi_4 = 0{,}5281(\chi_a-\chi_d) - 0{,}7319(\chi_b-\chi_c)$	$\varepsilon_4 = 9{,}5269$	B_g

Le trans-1.3-butadiène appartient au groupe de symétrie C_{2h}, et ses orbitales moléculaires se répartissent entre deux des représentations irréductibles de ce groupe : $A_u(\varphi_1$ et $\varphi_3)$ et $B_g(\varphi_2$ et $\varphi_4)$. Les différents états électroniques de l'ion appartiennent, soit à la représentation A_u, soit à la représentation B_g (et non A_g et B_u comme indiqué par erreur dans l'article de Fain et Matsen qui ont visiblement confondu avec la notation des niveaux de la molécule neutre). En excitant les électrons dans les différentes orbitales de toutes les façons possibles,

on engendre 16 configurations qui se répartissent de la façon suivante : 10 états ^2B_g, 10 états ^2A_u, 2 états ^4B_g et 2 états ^4A_u. Les résultats du calcul sont rassemblés dans le tableau suivant :

États ^2B_g.	États ^2A_u.	États ^4B_g.	États ^4A_u.
$3W_{2p} - 51,728$	$3W_{2p} - 49,751$	$3W_{2p} - 47,906$	$3W_{2p} - 45,200$
$-46,083$	$-47,522$	$-40,651$	$-38,383$
$-43,955$	$-42,974$		
$-40,303$	$-41,746$		
$-38,630$	$-37,072$		
$-33,510$	$-33,768$		
$-32,872$	$-31,578$		
$-31,355$	$-29,887$		
$-27,068$	$-26,395$		
$-23,044$	$-22,899$		

On sait qu'un calcul d'interaction de configuration complet doit conduire au même résultat final qu'un calcul complet selon la méthode des orbitales atomiques. Nos résultats devraient être identiques à ceux de Fain et Matsen (1). En fait, alors que la concordance entre les valeurs des niveaux de symétrie ^2A_u, ^4A_u et ^4B_g obtenues dans les deux méthodes atteint quelques centièmes d'électron-volt, on obtient des valeurs tout à fait discordantes pour les niveaux ^2B_g. Il y a donc une erreur dans l'un des deux calculs. Il convient à ce sujet de faire remarquer que le procédé que nous avons utilisé décompose le calcul en deux étapes (SCF + CI) et que l'une d'entre elles est exacte, puisque les résultats du calcul SCF servent aussi bien pour les matrices ^2A_u, ^4A_u et ^4B_g que pour la matrice ^2B_g. Quant à la seconde étape, constituée par le calcul d'interaction de configuration, nous l'avons vérifiée de façon aussi soigneuse que possible, en nous basant en particulier sur les relations de symétrie qui existent entre les matrices ^2A_u et ^2B_g.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) J. Fain et F. A. Matsen, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1957, p. 376.
(2) O. Chalvet et R. Daudel, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 960; *J. Chim. Phys.*, **49**, 1952, p. 629.
(3) J. C. Lorquet et H. Lefebvre-Brion, *J. Chim. Phys.*, **57**, 1960, p. 85.
(4) R. G. Parr et R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1950, p. 1338.
(5) R. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, **54**, 1957, p. 168.
(6) I. J. Goldfarb et H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1959, p. 1622.
(7) J. W. Sidman, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1957, p. 429.

(*Centre de Mécanique ondulatoire appliquée*, 155, *rue de Sèvres*, *Paris*, 15e *et Institut de Chimie de l'Université de Liège*, *Belgique*.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude théorique du mécanisme d'action des pigments respiratoires.* Note (*) de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le transport de l'oxygène se fait sous forme moléculaire par l'hémoglobine. Puis O_2 est dissociée en ions O^+ et O^- par le cytochrome oxydase comme paraît le prouver cette étude théorique. Il semble toutefois que ce soit sous forme d'atome après mécanisme d'oxydoréductions dans la chaîne respiratoire, que O agit dans les phénomènes d'oxydations cellulaires.

L'oxygène de l'air introduit dans les alvéoles pulmonaires est au contact de l'hémoglobine (Hb) du sang qui circule dans les capillaires de ces alvéoles. Une molécule O_2 se fixe sur une molécule de Hb en donnant l'oxyhémoglobine, facilement dissociable au niveau des cellules, et O_2 est introduit dans le cycle respiratoire en se fixant sur le cytochrome oxydase.

1. Hémoglobine. — Le groupe prosthétique de Hb est une protoporphyrine où Fe^{2+} est lié aux sommets N de quatre noyaux pyrrols. Une 5e liaison hybride est formée entre l'ion ferreux et un noyau imidazole, la 6e liaison de ce complexe ferreux hexavalent étant occupée par H_2O [1] facilement remplaçable par un atome plus fortement « coordinateur ». Le complexe Hb est ionique puisque son moment magnétique correspond à quatre électrons célibataires. Après fixation de O_2 ou de CO les complexes formés sont diamagnétiques. Ce qui montre que les molécules de substrats sont directement liées au cation central et que sous l'effet du champ du coordinat, les électrons $3\,d$ du cation métallique sont promus sur des orbites antiliantes permettant la transition d'un complexe $4\,s\,4\,p^3\,4\,d^2$ (Hb) en $3\,d^2\,4\,s\,4\,p^3$ (oxyhémoglobine et carbonmonoxyhémoglobine).

1° *Oxyhémoglobine.* — La molécule d'oxygène se fixe par un de ses atomes. Soit O_a l'atome coordinateur, on a $Fe^{2+}—O_a = O_b$.

La molécule d'oxygène dans son état fondamental [2] comprend une paire $\sigma 2\,p_{z\sigma}$ et deux paires $\pi_y\,2\,p_x\,2\,p_y$, plus un électron célibataire sur chacun des atomes O. Le calcul des niveaux d'énergie occupés par les électrons délocalisés sur la molécule O_2 et le cation central permet d'avoir la répartition des charges

Fe^{2+}.	O_a.	O_b.
— 0,500	+ 0,500	+ 0,001

Une faible partie des charges a été attirée par Fe^{2+} aux dépens de l'atome coordinateur O_a. L'atome O_b est resté neutre.

La molécule O_2 étant faiblement « donneur » vis-à-vis de Fe^{2+} sa liaison avec lui est faible. De plus la molécule O_2 a été peu perturbée dans sa liaison avec l'ion central. Donc le complexe oxyhémoglobine est facilement dissociable en Hb et O_2.

2° *Carbonmonoxyhémoglobine.* — L'atome de liaison de CO avec Fe^{2+} est certainement O plus fortement « coordinateur » que C contrairement à ce qui avait été envisagé pour les liaisons carbonyls [3].

Le calcul de la répartition des charges dues aux électrons délocalisés sur Fe^{2+} et CO, donne

Fe^{2+}.	O.	C.
— 1,85	+ 0,10	+ 1,76

O est sensiblement neutre, il n'y a donc pas rupture de la liaison CO mais simple allongement comme le montre le calcul de la longueur de liaison d'après les indices de liaison. On a alors CO = 1,29 Å. La paire d'électrons délocalisée sur le cation aux dépens de C, doit servir de double liaison entre Fe^{2+} et la molécule CO rendant le complexe carbonmonoxyhémoglobine particulièrement stable. On a $Fe^{2+} = O—C$.

3° Hb CO_2. — La molécule de gaz carbonique est coordonnée à l'ion métallique par un des atomes O. Le calcul de la répartition des charges donne alors

Fe^{2+}.	O.	C.
— 0,45	— 0,35	+ 0,80

Comme pour la molécule d'oxygène, la liaison est très peu stable entre le cation métallique et la molécule de gaz carbonique.

2. Cytochromes. — L'oxydation dans le milieu cellulaire se fait par l'intermédiaire d'une chaîne de cytochromes dont le premier chaînon est la cytochrome oxydase qui capte l'oxygène moléculaire amené par Hb. Les autres cytochromes (*a*, *b*, *c*) ne semblent pas réagir facilement avec O_2 [4].

1° *Cytochrome oxydase.* — La porphyrine du cytochrome oxydase diffère peu de la protoporphyrine. L'ion central est Fe^{3+} mais au cours du « transport » l'ion ferrique passe transitoirement à l'état ferreux comme dans le cas des enzymes respiratoires : catalase et péroxydase. Ce qui indique que le cation métallique est lié directement à O_2 et de plus que le cytochrome oxydase n'est pas simplement un transporteur « inerte » comme Hb.

Étant donnée la structure électronique de la molécule O_2 dans son état fondamental, le fait que le cation central change de valence en passant à l'état ferreux prouve que la liaison entre ce cation et l'atome coordinateur de O_2 se fait par don d'un des électrons $\sigma\, 2\, p_{z\sigma}$ dans l'orbite interne $3\, d_{z^2}$.

Le calcul de la répartition des charges donne

Fe^{3+}.	O_a.	O_b.
— 1,98	+ 1,10	+ 0,88

La paire d'électrons délocalisée dans une orbite π du cation central sert de double liaison entre ce cation et l'atome coordinateur O_a. Cette délocalisation se fait aux dépens de la liaison O=O. Ces deux atomes

devenus fortement positifs et qui n'ont plus qu'un électron σ de liaison vont se dissocier l'un de l'autre. L'ion O_b^+, non lié au cation central, va pouvoir oxyder un réducteur. O_a, resté lié à l'ion central, étant fortement électronégatif est fortement accepteur. Il va donc pouvoir se dissocier du cation central en reprenant l'électron σ de liaison et la paire π délocalisée dans les orbites de ce cation, d'autant plus que l'électron σ de liaison dans une orbite interne $3\,d$ est fortement repoussé par les électrons promus sur des orbites antiliantes. Dans la formation du complexe O_a avait perdu un électron π le fait d'en reprendre deux au moment de la dissociation va transformer O_a^+ en O_a^-. Cet ion O^- peut être capté par un oxydant.

On peut schématiser le mécanisme d'action de la cytochrome oxydase par



$$\text{Cyt. Fe}^{3+} + O = O \rightarrow \text{Cyt. Fe}^{2+} = O_a^{+} + O_b^{+} \rightarrow \text{Cyt. Fe}^{3+} + O_a^{-} + O_b^{+}.$$

2° *Cytochromes a, c, b.* — Dans le système des cytochromes on sait que O_2 à partir de l'oxyhémoglobine se fixe sur le cytochrome oxydase mais ensuite l'ordre suivant lequel chacun des autres cytochromes intervient est mal connu. D'après l'étude théorique ci-dessus, ce que l'on peut dire c'est qu'un cytochrome à l'état ferreux doit fixer le premier atome d'oxygène libéré par le cytochrome oxydase sous forme d'ion positif. Le cytochrome ferreux est alors oxydé en complexe ferrique et libère un atome d'oxygène. Le second atome libéré par la cytochrome oxydase est sous forme d'ion négatif, il peut alors réduire un cytochrome ferrique et en perdant un électron revenir à l'état d'atome dans son état fondamental. Il y aurait donc, au cours des phénomènes d'oxydoréduction de la chaîne des cytochromes, transformation d'une molécule d'oxygène en deux atomes d'oxygène, forme sous laquelle l'oxygène peut agir dans les oxydo-réductions cellulaires.

Par exemple on peut penser que l'oxydation du diphosphopyridine-nucléotide réduit (DPNH) peut se faire comme une réaction peroxydadasique [5] où le cytochrome libérant O donnerait $DPNH_2 + O = DPN + H_2O$.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) HAUROWITZ, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 443.
(2) COULSON, *Valence*, Oxford at the Clarendon Press, 1953.
(3) PAULING, *La liaison chimique*, P. u. F., 1949.
(4) B. CHANCE, *A symposium on the mechanism action*, 1954, p. 430.
(5) THEORELL et AKESSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1804.

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude structurale des aluminates de lithium.* Note (*) de MM. **Léon Debray** et **Antoine Hardy**, transmise par M. Paul Pascal.

L'étude du système Al_2O_3-Li_2O met en évidence deux aluminates : $LiAlO_2$ et $LiAl_5O_8$. $LiAlO_2$ appartient au groupe d'espace O^8 (a = 12,650 Å). $LiAl_5O_8$ est du type spinelle (a = 7,90 Å); les cations sont de répartition désordonnée.

Une étude chimique et radiocristallographique du système Al_2O_3-Li_2O montre que celui-ci comporte deux composés définis : le métaaluminate de lithium $LiAlO_2$ et le pentaaluminate $LiAl_5O_8$, obtenus par action du carbonate de lithium sur le corindon, en proportions stœchiométriques, à 1 100° C (1).

Le spectre de poudre Debye-Scherrer de $LiAlO_2$ est celui de cristaux cubiques centrés :

d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*hkl.*	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*hkl.*
3,993........	100	310	1,395.....	7	833, 910
3,652........	16	222	1,373.....	1	842
3,155........	32	400	1,339.....	20	754, 741, 930
2,683........	55	332	1,303.....	25	763, 932
2,581........	56	442	1,285.....	18	844
2,167........	12	530, 433	1,264.....	< 1	860, 10.0.0
1,932........	2	622	1,252.....	< 1	772, 10.1.1
1,857........	22	631	1,227.....	6	943, 950
1,819........	20	444	1,217.....	19	666, 10.2.2
1,659........	4	730	1,187.....	6	774, 855, 871
1,637........	19	651, 732	1,154.....	< 1	10.4.2
1,581........	17	800	1,136.....	1	873, 954, 11.1.0
1,566........	16	554, 741, 811	1,129.....	7	963, 10.5.1, 11.2.1
1,510........	38	653	1,099.....	4	882, 10.4.4

Les extinctions systématiques caractérisent sans ambiguïté le groupe d'espace O^8-I $4_1 3$; le paramètre est

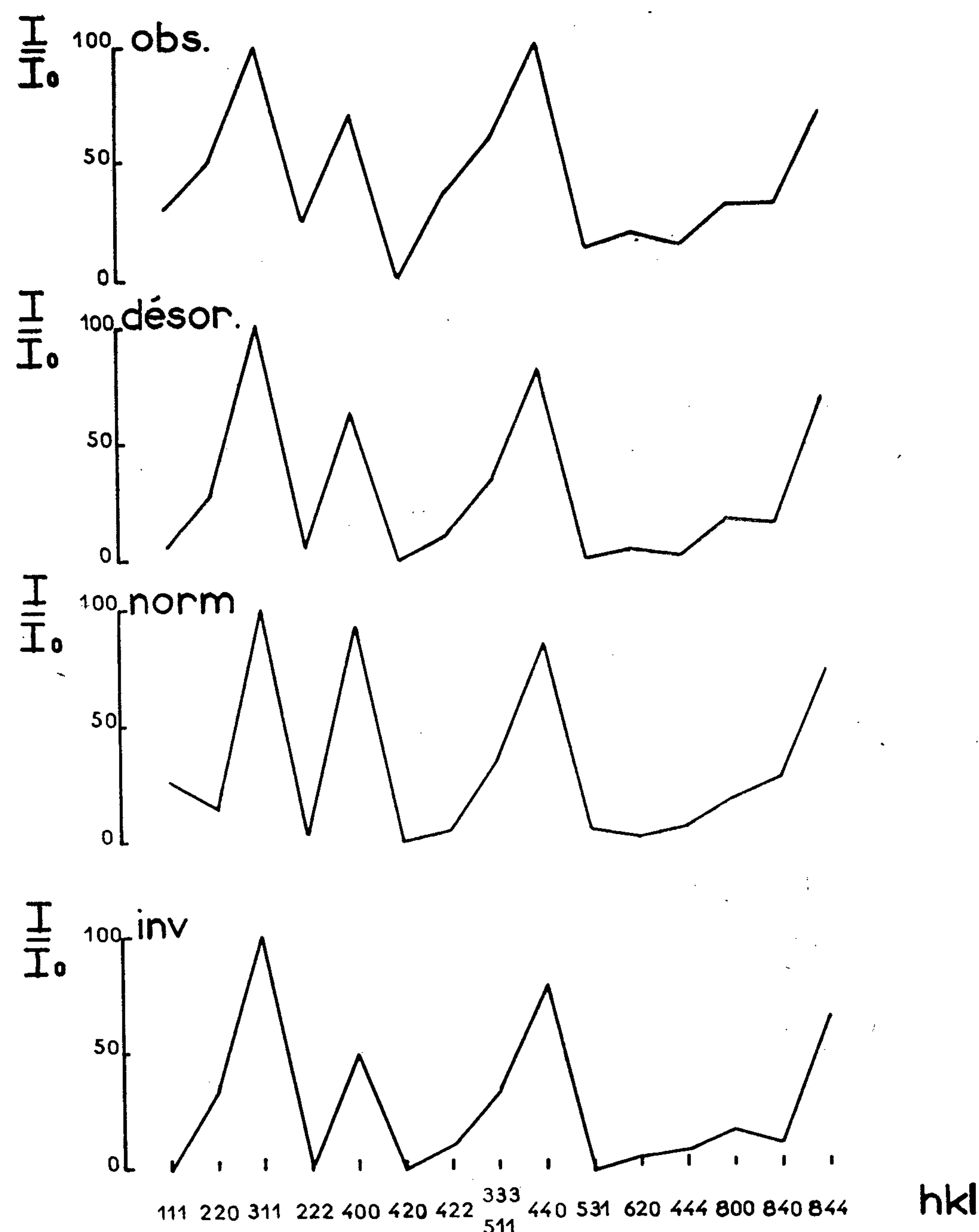
$$a = 12,650 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

La masse spécifique mesurée picnométriquement (ρ = 2,56 g/ml) et le volume de la maille imposent à celle-ci 48 motifs $LiAlO_2$.

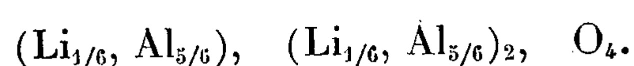
La nature cristallographique de $LiAl_5O_8$ a été déterminée par Kordes (2) qui a montré qu'elle est de type spinelle (a = 7,90 Å). L'auteur n'a pas précisé la position des cations dans l'empilement compact des atomes d'oxygène.

La proximité des rayons ioniques de Li^+ (0,60 Å) et de Al^{3+} (0,50 Å) et la similitude des spectres X de $Al_2O_3\gamma$ et de $LiAl_5O_8$ pouvaient laisser prévoir une répartition désordonnée des cations.

Cette hypothèse a été vérifiée par comparaison des intensités des raies de diffraction X avec celles obtenues par le calcul pour les trois répartitions possibles : désordonnée, normale, inverse (*figure*).



Les cations Al^{3+} et Li^{+} se répartissent au hasard entre toutes les positions de coordinence 4 et 6. Le tiers des ions Li^{+} et le tiers des ions Al^{3+} occupent les cavités tétraédriques, les deux tiers des ions restants se plaçant dans les sites octaédriques, soit



$$(Li_{1/6},\ Al_{5/6}),\quad (Li_{1/6},\ Al_{5/6})_2,\quad O_4.$$

Cette répartition diffère de celle mise en évidence par Flahaut, Domange et Ourmitchi pour le thiospinelle d'aluminium et de lithium $LiAl_5S_8$ dans la maille duquel tous les atomes de lithium occupent exclusivement des sites tétraédriques ([3]).

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) P. Hagenmuller et L. Debray, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3847.

(2) E. Kordes, *Z. Krist.*, 91, 1935, p. 193 à 228.

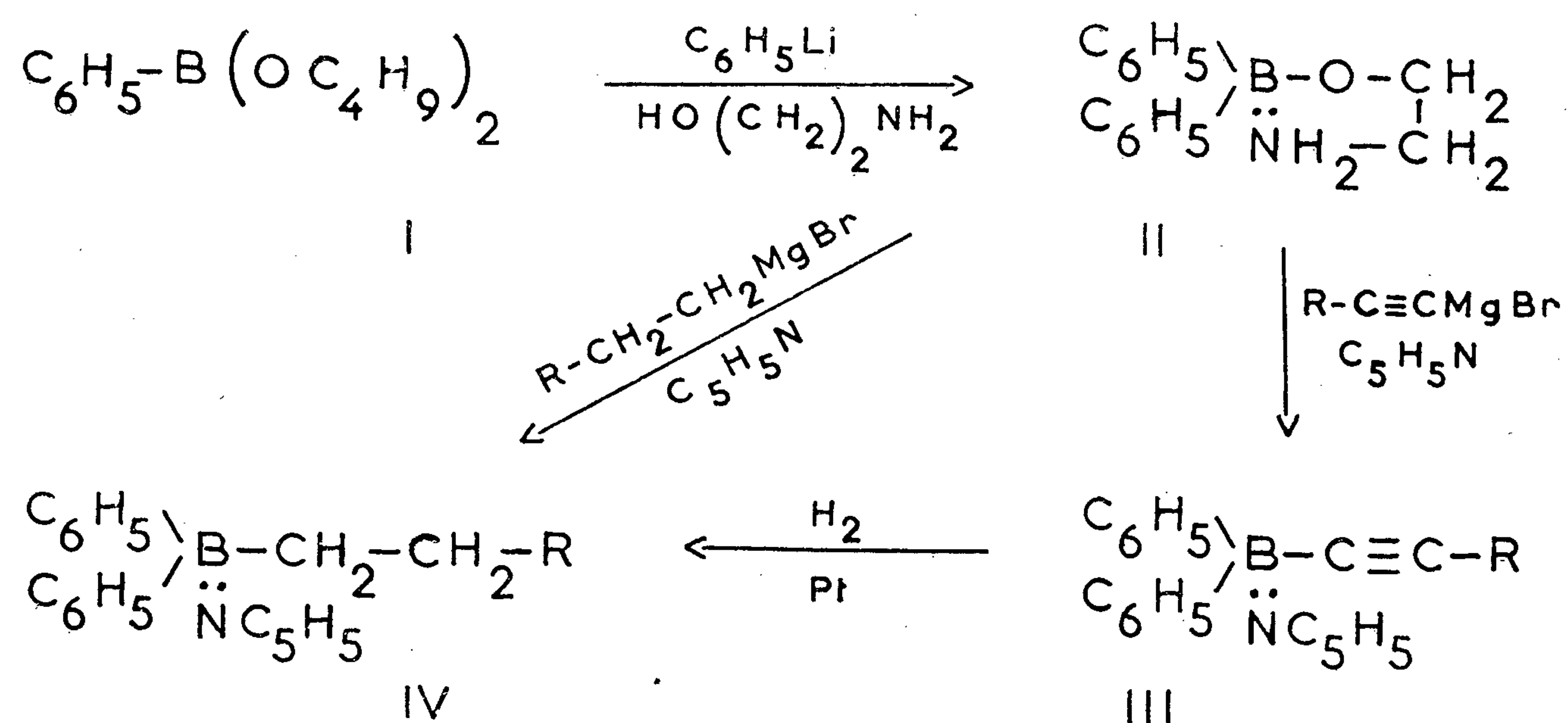
(3) J. Flahaut, L. Domange et M. Ourmitchi, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 134.

(*Laboratoire de Chimie minérale A, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Composés acétyléniques du bore.* Note (*) de Mlle **Josette Soulié** et M. **Antoine Willemart**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les diphényl-alcynyl-borines (III) peuvent être facilement préparés par réaction du bromure d'alcynyl-magnésium sur le diphényl-borinate d'aminoéthyle. Quelques-unes des propriétés de ces composés sont étudiées.

Les composés acétyléniques du bore ayant une triple liaison directement attachée à l'hétéroatome ont été peu étudiés. Plusieurs sels tétracoordonnés du type $(C_6H_5—C\equiv C—)_4B$ Me (avec les cations : sodium, magnésium et ammonium) ont été obtenus par réaction de phényl-alcynures métalliques sur le trifluorure de bore ([1]). Les complexes triphényléthynyl-borine-pyridine et triéthynyl-borine-pyridine ont été décrits ([2]). Enfin plusieurs composés acétyléniques disubstitués de formule $R_2B—C\equiv C—BR_2$ ont été synthétisés par réaction du dimagnésien de l'acétylène sur divers iodo-dialcanyl-borines ([3]), ([4]).



Nous avons entrepris une étude de la préparation des composés du bore où l'un au moins des radicaux substituants comporte une triple liaison portée par l'atome de bore.

Nous nous sommes d'abord attachés à l'étude des borines du type (III) qui sont facilement obtenus à partir du diphényl-borinate d'amino-éthyle (II). Ce composé a été antérieurement obtenu par action du bromure de phényl-magnésium, soit sur le borate de méthyle ([5]), soit sur le métaborate de cyclohexyle ([6]). Les modes opératoires décrits sont longs et compliqués, et fournissent des rendements de l'ordre de 40 à 50 %, que nous n'avons pas pu toujours reproduire. Ces difficultés nous ont conduits à mettre au point une nouvelle préparation de (II) à partir du phényl-boronate de butyle normal (I), dont une préparation très satisfaisante a

été récemment décrite (7) [acide, Rdt 90 %; ester butylique normal, Rdt 95 % (8)].

Nous avons généralement opéré de la manière suivante : A l'ester butylique (I), en solution éthérée, on additionne vers — 60° C, la quantité stœchiométrique de phényl-lithium. Après une nuit de repos, en laissant remonter la température jusqu'à 20° C environ, on hydrolyse par l'acide chlorhydrique dilué. L'hydrolysat est extrait à l'éther. La fraction éthérée est concentrée sous vide, reprise par l'alcool éthylique aqueux, puis estérifiée par l'éthanolamine. L'ester (II) cristallise instantanément dans le milieu. Rdt 65 %; F 190° [(5) et (6), F 190°]. Dosage acidimétrique de la fonction amine 100 %.

Nous avons obtenu les borines (III) par réaction du diphényl-borinate d'aminoéthyle (II) sur différents bromures d'alcynyl-magnésium en solution tétrahydrofurannique en employant 2 moles de ces derniers pour 1 mole d'ester. La réaction dure quelques heures à température ambiante. Pour des raisons de stabilité ces produits (III) sont complexés par la pyridine avant hydrolyse du milieu réactionnel. Les substances (III) ainsi préparées se présentent sous forme de cristaux blancs, recristallisables dans un mélange tétrachlorure de carbone-éther de pétrole, et donnent des points de fusion nets sans décomposition.

Sur aucun des exemples étudiés, nous n'avons noté de façon visible de bande —C≡C— (vers 2100 cm^{-1}); par contre, dans le cas du composé acétylénique vrai (III) (R=H) nous avons observé une bande ≡C—H très nette à 3 300 cm^{-1}.

Diphényl-alcynyl-borines (III) :

R.	Rdt (%).	F (°C).	R.	Rdt (%).	F (°C).
H—	41	150 (a)	$(CH_3)_3Si$—	41	130
CH_3—	48	170	$(CH_3)_3Si—CH_2$—	55	178
C_6H_5—	68	158	C_2H_5—S—	44	156
p.Br—C_6H_4—	77	165	$(C_6H_5)_2$—B—	27	170 (b)
$C_{14}H_9—CH_2$— (c)	48	205	. $C_5H_5\ddot{N}$		

(a) Dosage de l'acétylénique vrai par la méthode à l'iodomercurate de potassium (9) : 99,5 %; par la méthode au nitrate d'argent (10) : 202 %, résultat vraisemblablement explicable par une hydrolyse acide régénérant l'acétylène.

(b) Par réaction du diphényl-borinate d'aminoéthyle sur le dimagnésien de l'acétylène.

(c) $C_{14}H_9$: anthranyl-9.

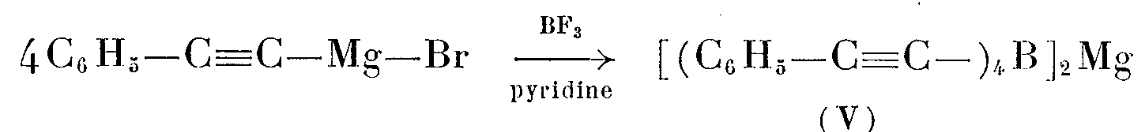
L'hydrogénation catalytique des composés (III) (platine dans le mélange méthanol-tétrahydrofuranne) en diphényl-alcanyl-boranes (IV) se fait avec un rendement quantitatif, la courbe d'hydrogénation ne présente aucun point singulier. Dans deux cas particuliers, les mêmes boranes saturés (IV) ont aussi été obtenus directement par synthèse magnésienne.

Diphényl-alcanyl-borines (IV) (Méthode magnésienne) :

R.	Rdt (%).	F (°C).
H—	58	128
C_6H_5—	64	115

Les produits IV présentent les mêmes caractères physiques (température de fusion, spectre infrarouge) qu'ils soient préparés par la méthode ci-avant ou par hydrogénation.

Nous avons essayé de préparer le triphényléthynyl-borine par réaction du complexe trifluorure de bore-pyridine sur le magnésien du phénylacétylène en excès dans le tétrahydrofuranne. Quelles que soient les proportions des réactifs mis en jeu nous avons obtenu le complexe tétracoordonné (V) (Rdt 60 %; titrage acidimétrique, 99,5 %).



$$4\,C_6H_5—C\equiv C—Mg—Br \xrightarrow[\text{pyridine}]{BF_3} [(C_6H_5—C\equiv C—)_4B]_2Mg \quad (V)$$

déjà signalé (1) se décomposant sans fondre vers 200° C en une huile rougeâtre. Il présente nettement dans son spectre infrarouge, une bande acétylénique à 2 200 cm^{-1} et il peut être dosé par acidimétrie.

Nous poursuivons actuellement l'étude de cette série.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) U. KRÜERKE, *Z. Naturforsch.*, 11 *b*, 1956, p. 606 et 11 *b*, 1957, p. 676.

(2) E. C. ASHBY et W. E. FOSTER, *Congrès de San Francisco*, avril 1958, *Abstracts of papers*, p. 36 L.

(3) H. HARTMANN et K. H. BIRR, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 299, 1959, p. 134.

(4) H. HARTMANN, *Internationaler Kongress für reine und augewandte Chemie*, München, 17, septembre 1959, p. A. 159.

(5) R. L. LETSINGER et I. SKOOG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2491.

(6) B. M. MIKHAILOV et V. A. VAVER, *Izvestia Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel. Khim. Naük*, 1956, p. 451.

(7) *Organic Synthesis*, Wiley, 39, 1960, p. 3.

(8) K. TORSSELL, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 1779.

(9) J. G. HANNA et S. SIGGIA, *Analyt. Chem.*, 21, 1949, p. 1469.

(10) R. A. RAPHAEL, *Acetylenic Compounds in Organic Synthesis Butterworth*, 1955, p. 207.

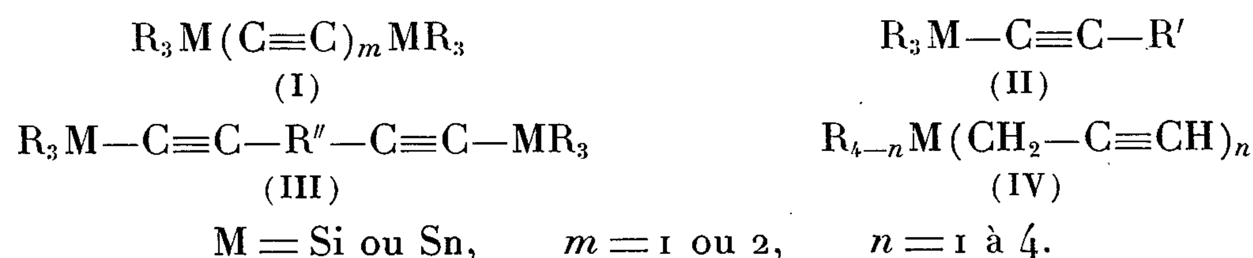
(*École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Composés acétyléniques du silicium et de l'étain.* Note (*) de MM. **Le Quan Minh, Jean-Claude Billiotte** et **Paul Cadiot**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les silanes et les stannanes (II) et (III) dans lesquels la triple liaison porte l'hétéroatome peuvent être préparés par double décomposition entre les magnésiens acétyléniques et les halogéno-silanes ou stannanes correspondants. Dans les mêmes conditions les dérivés propargyliques (IV) ont été obtenus à partir du bromure de propargyl-magnésium.

Les composés du silicium (I) et (II) dans lesquels l'hétéroatome se trouve directement rattaché à la triple liaison ont été largement étudiés [1], [2]; certains d'entre eux ont fait l'objet de brevets intéressants [3]. Les dérivés analogues de l'étain sont moins bien connus [4], [5], [6].

Nous avons, dans le présent travail, commencé l'étude de la préparation non seulement des acétyléniques des types (I) et (II), mais également des composés (III) et (IV) dont aucun exemple ne paraît avoir été signalé jusqu'à présent.

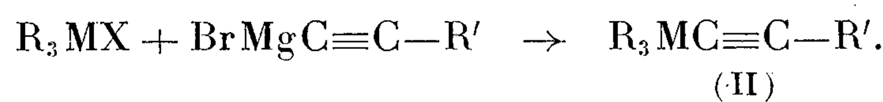


Nous avons préparé les composés des types (I) et (II) par réaction d'halogéno-silanes ou stannanes sur les magnésiens acétyléniques, généralement en léger excès, en solution dans l'éther ou le tétrahydrofuranne, durant quelques heures, entre 20 et 50° C. Dans les mêmes conditions, nous avons obtenu les composés (III) à partir de divers ω-diacétyléniques ou du diacétylène lui-même. Nous avons consigné les résultats obtenus dans les tableaux I et II.

Nous avons ensuite élargi le champ de nos recherches aux propargylsilanes et stannanes (IV). Ceux-ci ont pu être obtenus par double décomposition entre le bromure de propargyle magnésium et les divers halogénures métalloïdiques du type $R_{4-n}MX_n$, dans l'éther à température inférieure à 20° C pendant quelques heures.

L'étude des propriétés des composés propargyliques (IV) ainsi obtenus nous a conduit à admettre la formation en petites quantités des alléniques isomères; comme il a déjà été constaté dans d'autres séries [10]. En effet, les déterminations microanalytiques du carbone et de l'hydrogène conduisent aux pourcentages attendus; le dosage des hydrogènes acétyléniques vrais donne des résultats inférieurs d'environ 10 % à la théorie et les spectres infrarouges présentent une bande C=C=C vers 1950 cm^{-1}. Le tableau III groupe nos résultats.

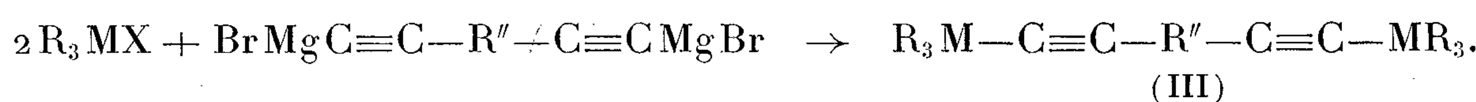
Tableau I.


$R_3MX + BrMgC{\equiv}C{-}R' \rightarrow R_3MC{\equiv}C{-}R'$.
(II)

R.	M.	R'.	X.	Rdt %.	Constantes physiques (°C).
CH_3—..........	Si	—H	Cl	52	É 52 ([a])
C_6H_5—..........	Sn	$-CH_3$	Br	85	F 74-75
C_6H_5—..........	Sn	$-C_6H_{11}$ ([b])	Br	66	F 106
C_6H_5—..........	Sn	$-C_6H_5$	Br	80	F 62 ([c])
C_6H_5—..........	Sn	$-CH_2-C_{14}H_9$ ([d])	Br	70	F 150

([a]) É 51°C (9), (10); ([b]) C_6H_{11} : cyclohexényle; ([c]) F 62°C (4); ([d]) $C_{14}H_9$: anthranyl-9.

Tableau II.


$2R_3MX + BrMgC{\equiv}C{-}R''{-}C{\equiv}CMgBr \rightarrow R_3M{-}C{\equiv}C{-}R''{-}C{\equiv}C{-}MR_3$.
(III)

R.	M.	R''.	X.	Rdt %.	Constantes physiques F (°C).
C_6H_5—..........	Sn	$-(CH_2)_3-$	Br	40	105
C_6H_5—..........	Sn	$-(CH_2)_4-$	Br	50	148
C_6H_5—..........	Sn	$-p\,C_6H_4-$	Br	-	205
C_6H_5—..........	Sn	$-C_{14}H_8-$ ([a])	Br	57	225
CH_3—..........	Si	$-p\,C_6H_4-$	Cl	52	122
CH_3—..........	Si	$-C_{14}H_8-$ ([a])	Cl	91	225
C_6H_5—..........	Sn	— ([b])	Br	35	245

([a]) Disubstitution en 9-10 sur l'anthracène; ([b]) Réaction sur le dimagnésien du diacétylène.

Tableau III.


$R_{4-n}MX_n + n\,BrMgCH_2{-}C{\equiv}CH \rightarrow R_{4-n}M(CH_2{-}C{\equiv}CH)_n$.
(IV)

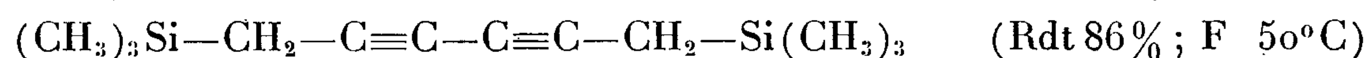
R.	M.	n.	X.	Rdt %.	Constantes physiques O=C.
CH_3—..................	Si	1	Cl	62	É 89-91
CH_3—..................	Si	2	Cl	67	$É_{35}$ 62
CH_3—..................	Si	3	Cl	66	$É_{12}$ 86-87
—......................	Si	4	Cl	79	$É_{23}$ 126-127
C_6H_5—..................	Si	1	Cl	74	F 88
C_6H_5—..................	Sn	1	Br	70	F 82-83

Dans tous les composés que nous avons étudiés la liaison métalloïde-carbone s'est montrée beaucoup plus sensible aux bases qu'aux acides. Sa fragilité est plus grande pour les stannanes que pour les silanes surtout si l'hétéroatome est directement rattaché à la triple liaison.

Les essais de dosage des hydrogènes acétyléniques du type (IV) nous ont permis de constater que le dosage direct au nitrate d'argent (13) n'est généralement pas applicable, que la méthode à l'iodomercurate de potassium (8) donne de bons résultats avec les composés du silicium, et qu'enfin seule, celle au benzoate d'argent (12) permet d'obtenir un ordre de grandeur pour les dérivés de l'étain.

Certains acétyléniques vrais (II) et (IV) (R=H) sont susceptibles de se doubler sur eux-mêmes par oxydation à l'air en présence de chlorure cuivreux. Nous avons pu obtenir de cette façon les composés ci-dessous.





(a) Ce composé a été préparé à partir du dimagnésien du diacétylène F 107-108°C (11).

Tous les composés obtenus présentent dans leur spectre infrarouge une bande $C\equiv C$ vers 2 100 cm^{-1}, exception faite des polyacétyléniques conjugués pour lesquels elle se situe vers 2 050 cm^{-1}. Les acétyléniques vrais présentent la bande $\equiv C-H$ vers 3 300 cm^{-1}.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) A. D. Petrov et coll., *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 86, 1952, p. 551-553 et 93, 1953, p. 293-296; *Izvest. Akad. Nauk*, 8, 1958, p. 1011-1014.

(2) C. Eaborn, *Organo Silicon Compounds*, Butterworth, 1960, p. 405.

(3) K. C. Frish et R. B. Young, U. S. 2.671.099, 1954, et U. S. 2.671.795, 1954.

(4) H. Hartmann et coll., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 276, 1954, p. 20-32; *Angew. Chem.*, 69, 1957, p. 614; *Naturwissenschaften*, mars 1959, p. 321, et *XVIIe Congrès de Chimie pure et appliquée*, Munich, 1959, A. 159.

(5) O. H. Johnson et J. R. Holum, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 738.

(6) H. G. Viehe, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 1273.

(7) M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 13, 1956, p. 161.

(8) J. G. Hanna et S. Siggia, *Analyt. Chem.*, 21, 1949, p. 1469.

(9) G. Bennett et W. Lee, U. S. 2.887.371, 1959.

(10) W. Hübel et U. Krüerke, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9, 1959, p. 204.

(11) I. A. Shikiev, M. F. Shostakowski et L. A. Kayntchenko, *Doklady Akad. Nauk-Azerbaidzhan S. S. S. R.*, 15, no 1, 1959.

(12) I. Marszack et M. Koulkes, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 364.

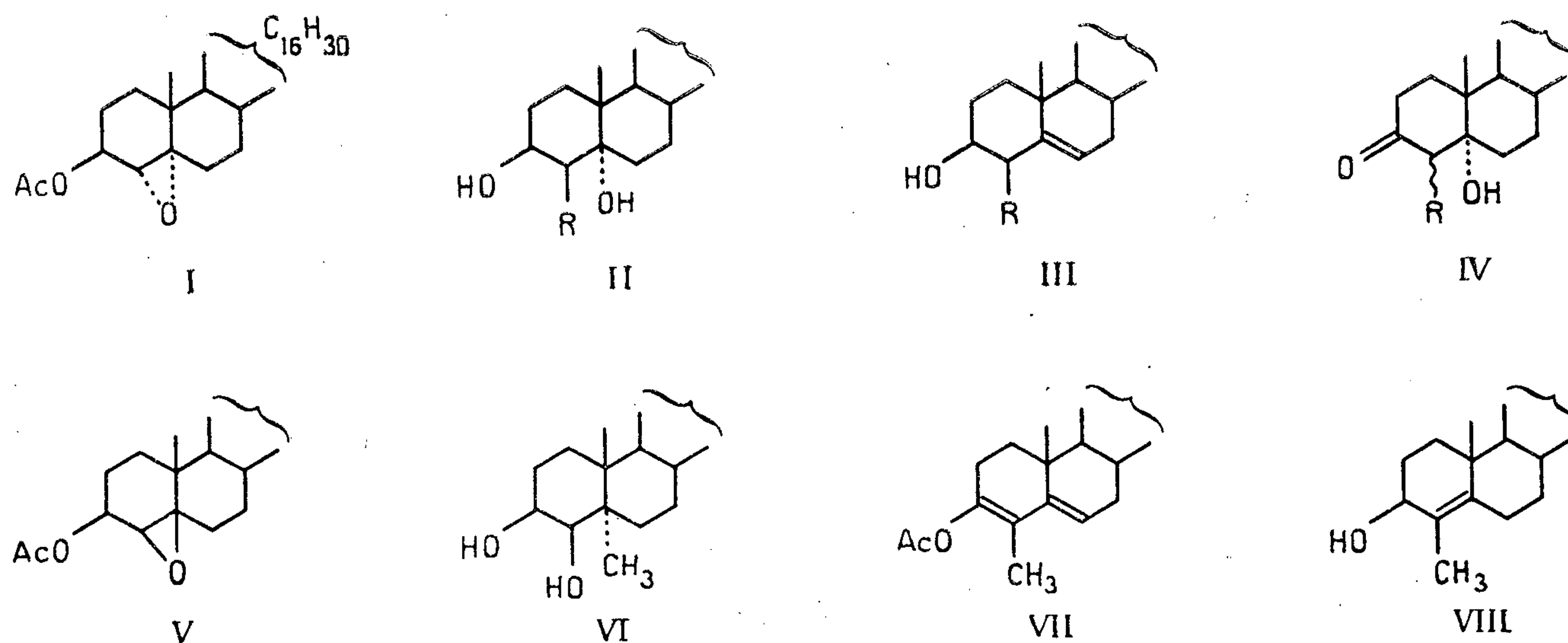
(13) R. A. Raphael, *Acetylenic compounds in organic chemistry*, Butterworth, 1955, p. 207.

(École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux dérivés 4β-substitués du cholestérol.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia** et **Jean-Paul Lavaux**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'acétate du 4α,5α-oxidocholestane 3β-ol est transformé par CH_3MgI en 4β-méthylcholestane 3β,5α-diol et par BF_3 en 3-monoacétate du 4β-fluorocholestane 3β, 5α-diol. La déshydratation des 3-monoacétates conduit aux 3β-acétoxy 4β-méthyl et 4β-fluoro Δ5-cholestènes. L'acétate du 4β,5β-oxidocoprostane 3β-ol donne par action de CH_3MgI le 5α-méthylcholestane 3β,4β-diol.

On a isolé récemment de tissus végétaux et animaux quelques 4α-méthylstérols comme le lophénol ([1]), le citrostadiénol ([2]), le cycloeucalénol ([3]) et le méthosténol ([4]). Ces derniers ont le grand intérêt d'être actuellement les rares substances naturelles intermédiaires entre les stérols et les triterpènes. Il devenait utile de développer des méthodes synthétiques efficaces pour préparer divers stérols monosubstitués en 4. Jusqu'à présent, il n'y avait que deux méthodes pour introduire un substituant en position 4 : l'une étant basée sur l'alcoylation de 3-cétostéroïdes saturés avec les cycles A et B cis, ou avec les cycles A et B trans avec une double liaison en 7-8, ou encore possédant une double liaison en 4,5; l'autre méthode faisait agir des dérivés de Grignard sur des énol-lactones provenant de 3.5-sécostéroïdes. Le succès de l'emploi des 5α, 6α-oxidostérols pour obtenir une grande variété de composés substitués en 6 nous a fait penser à examiner les propriétés des 4α, 5α-oxidostérols car le carbone 4 pourrait dans ce cas présenter une certaine analogie de propriétés avec le carbone 6.



L'acétate du 4α, 5α-oxidocholestane 3β-ol ([5]) (I) traité en solution éthérobenzénique par un grand excès d'iodure de méthyle-magnésium donne 60% de 4β-méthylcholestane 3β, 5α-diol (II, $R=CH_3$), F181,5-182°,5, $[\alpha]_D + 17°$, $C_{28}H_{50}O_2$ (calculé %, C 80,3; H 12,0; trouvé %, C 80,2; H 11,9); 3-acétate, F 167-168°, $[\alpha]_D + 16°$, $C_{30}H_{52}O_3$ (calculé %, C 78,2; H 11,4; trouvé %, C 78,4; H 11,5). La structure du diol (II, $R=CH_3$) est prouvée

par oxydation chromique en 4ξ-méthylcholestane 5α-ol 3-one (IV), F 188-189°, $[\alpha]_D + 42°$, $C_{28}H_{48}O_2$ (calculé %, C 80,7; H 11,6; trouvé %, C 80,5; H 11,4) puis par action de la soude méthanolique sur ce cétol ce qui donne la 4-méthyl Δ^4-cholestène 3-one, F 99-101°, λ_{max}^{EtOH} 252 mμ (log ε 4,19) identique à un échantillon authentique ([6]). Cette dernière cétone, réduite par l'hydrure de lithium-aluminium conduit au Δ^4-4-méthyl-cholestène 3β-ol (VIII), F 170-171°, $[\alpha]_D + 55°$; acétate F 105-107°, $[\alpha]_D + 26°$. Le 3-acétate du diol (II, R=CH_3) est facilement deshydraté par le chlorure de thionyle dans la pyridine (72 %) en acétate de Δ^5-4β-méthylcholestène 3β-ol, F 157-159°, $[\alpha]_D - 68°$, $C_{30}H_{50}O_2$ (calculé %, C 81,4; H 11,4; trouvé %, C 81,5; H 11,4). L'hydrolyse alcaline conduit enfin (74 %) au Δ^5-4β-méthyl cholestène 3β-ol, (III, R=CH_3) F 134-135°, $[\alpha]_D - 67°$, $C_{28}H_{48}O$ (calculé %, C 83,9; H 12,1; trouvé %, C 83,6; H 12,0). En traitant par l'éthérate de trifluorure de bore le 4α, 5α-époxyde (I), de la même manière que l'acétate du 5α, 6α-oxidocholestane 3β-ol ([7]), on obtient le 3-acétate du 4β-fluorocholestane 3β, 5α-diol (II, R=F), F 183-184°, $[\alpha]_D + 41°$, $C_{29}H_{49}O_3F$ (calculé %, C 74,9; H 10,6; trouvé %, C 74,8; H 10,8). La deshydratation par le chlorure de thionyle dans la pyridine donne l'acétate du Δ^5-4β-fluorocholestène 3β-ol, F 148-149°, $[\alpha]_D - 97°$ et par hydrolyse alcaline, on obtient finalement le Δ^5-4β-fluoro-cholestène 3β-ol (III, R=F), F 166-168°, $[\alpha]_D - 35°$.

Le groupe de L. F. Fieser ([8]) a récemment traité l'acétate du 4β, 5β-oxido coprostane 3β-ol (V) par l'acide bromhydrique et obtenu le 3-monoacétate du 5α-bromocholestane 3β, 4β-diol. Nous avons fait agir l'iodure de méthyle-magnésium sur l'époxyde V et obtenu un diol F 188-190°, $[\alpha]_D + 27°$, $C_{28}H_{50}O_2$ (trouvé %, C 80,2; H 12,0), qui donne un dia-cétate F 141-142°, $[\alpha]_D - 36°$, $C_{32}H_{54}O_4$ (calculé %, C 76,4; H 10,8; trouvé %, C 76,5; H 10,8) et un carbonate cyclique, F 183-185°, $C_{29}H_{48}O_3$ (calculé %, C 78,3; H 10,9; trouvé %, C 78,0; H 10,8). Par analogie avec la réaction du cholestérol β-oxyde avec l'iodure de méthyl-magnésium qui donne le 5α-méthylcholestane 3β, 6β-diol ([9]), il est probable que le diol F 188-190° serait le 5α-méthylcholestane 3β, 4β-diol (VI). La rotation moléculaire de ce diol (VI) varie de — 294° en passant à son diacétate, alors que la variation correspondante du cholestane-3β, 4β-diol est de — 113°.

Une publication toute récente ([10]) nous amène à communiquer prématurément nos essais de synthèse du 4α-méthylcholestérol. Par action de l'anhydride acétique et de l'acide *p*-toluène sulfonique sur la 4ξ-méthyl cholestane 5α-ol 3-one (IV) ou sur la 4-méthylcholesténone, nous avions obtenu le même énol-acétate (VII), F 108-109°, $[\alpha]_D - 93°$, λ_{max}^{EtOH} 236 mμ (ε = 20 000) $C_{30}H_{48}O_2$ (calculé %, C 81,8; H 11,0; trouvé %, C 82,0; H 10,9) dont les constantes sont en accord avec celles de Atwater ([10]). Nos essais de réduction de l'énol-acétate (VII) par le borohydrure de sodium ont donné plusieurs substances dont le 4-méthyl $\Delta^{3,5}$-choles-

tadiène, F 71-72°, $[\alpha]_D$ — 97°, $C_{28}H_{46}$ (calculé %, C 87,9; H 12,1; trouvé %, C 87,9; H 12,2), λ_{max}^{EtOH} 238 mμ ($\varepsilon = 20\,000$) avec épaulements à 232 et 245 mμ.

En conclusion, le présent travail montre qu'à partir du 4α, 5α-époxyde (I) de nouveaux dérivés du cholestérol deviennent maintenant accessibles, ce qui permettra d'étudier l'influence du substituant axial 4β sur certaines réactions caractéristiques des stérols, en particulier la transposition homoallylique.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) C. Djerassi, G. W. Krakower, A. J. Lemin, L. H. Liu, J. S. Mills et R. Villoti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1005 et 6284.

(2) Y. Mazur, A. Weizmann et F. Sondheimer, *ibid.*, 80, 1958, p. 6293.

(3) J. S. G. Cox, F. E. King et T. J. King, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 514.

(4) W. W. Wells et D. H. Neiderhiser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6569; *Chem. Abstr.*, 53, 1959, p. 18095; *cf.* A. A. Kandutsch et A. E. Russel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4114.

(5) Pl. A. Plattner, H. Heusser et A. B. Kulkarni, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 265 et 1070; D. J. Collins, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3919.

(6) G. D. Meakins et O. R. Rodig, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4679; F. Sondheimer et Y. Mazur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2906.

(7) H. B. Henbest et T. I. Wrigley, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4765.

(8) L. F. Fieser, T. Goto et B. K. Bhattacharyya, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1700.

(9) Y. Urushibara et M. Chuman, *Bull. Soc. Chim. Japan*, 22, 1949, p. 69; *Chem. Abstr.*, 44, 1950, p. 1124; M. Chuman, *Chem. Abstr.*, 45, 1951, p. 6651.

(10) N. W. Atwater, *J. Amer. chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2847.

(*Faculté des Sciences, E. N. S. C. P.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

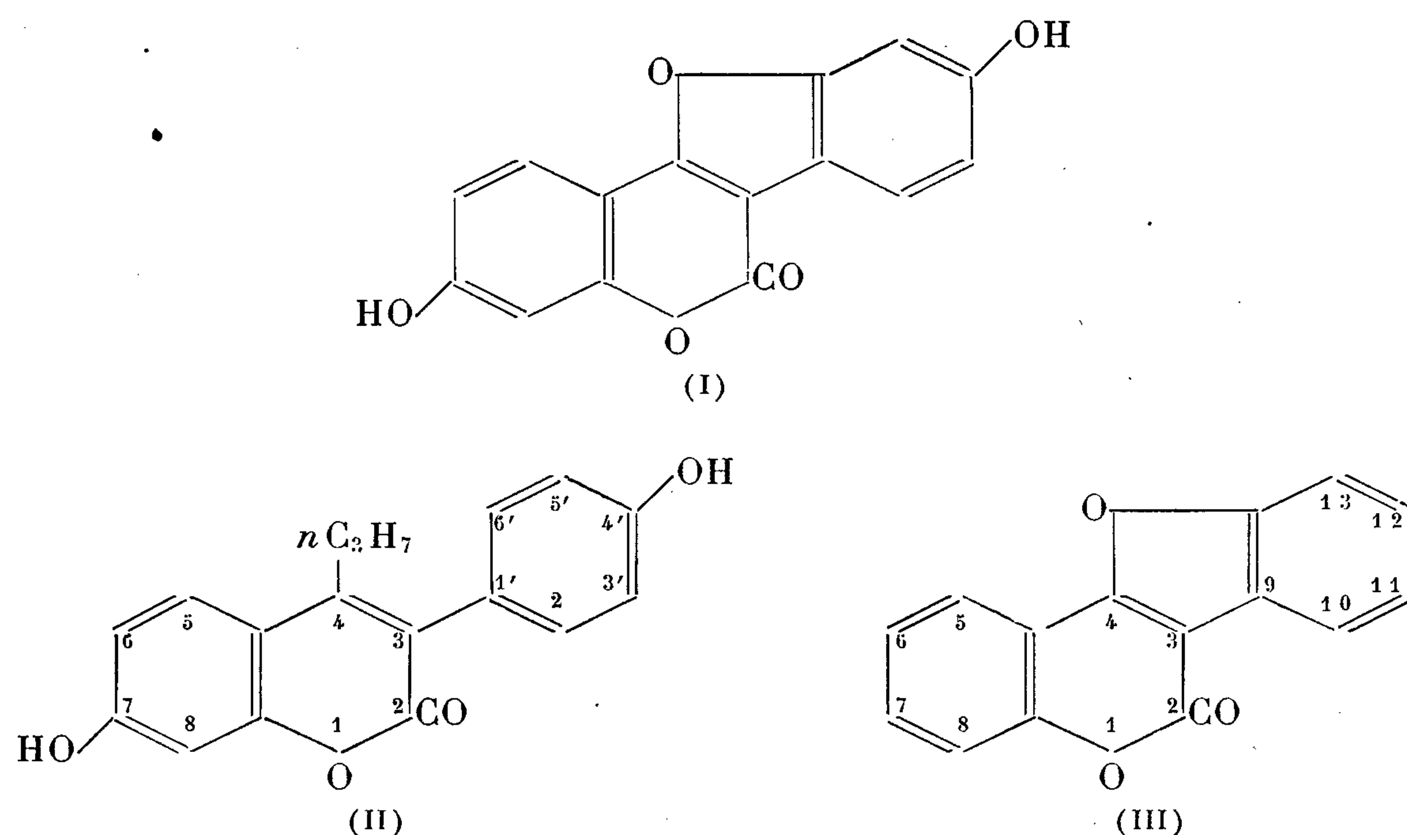
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle voie d'accès à la série du « coumestane »*. Note (*) de Mme **Colette Deschamps-Vallet** et M. **Charles Mentzer**, présentée par M. Roger Heim.

L'action de l'*o*-méthoxyphénylmalonate d'éthyle sur le phénol à 280° aboutit à une hydroxy-4 coumarine qui peut être transformée en « coumestane » grâce à une technique déjà décrite. Le procédé se laisse généraliser également à l'obtention des homologues du coumestane.

La mise en évidence des propriétés œstrogènes de plusieurs coumarines synthétiques (1) a suscité diverses recherches dont certaines ont abouti à l'identification des substances responsables de l'action œstrogène des plantes fourragères. Bickoff (2), en particulier, a trouvé dans le trèfle un corps nouveau, le coumestrol (I), qui est un proche parent de la *p*-hydroxyphényl-3, *n*-propyl-4, hydroxy-7 coumarine (II), préparée par l'un de nous en collaboration avec P. Gley, Mlle D. Billet et D. Molho (1).

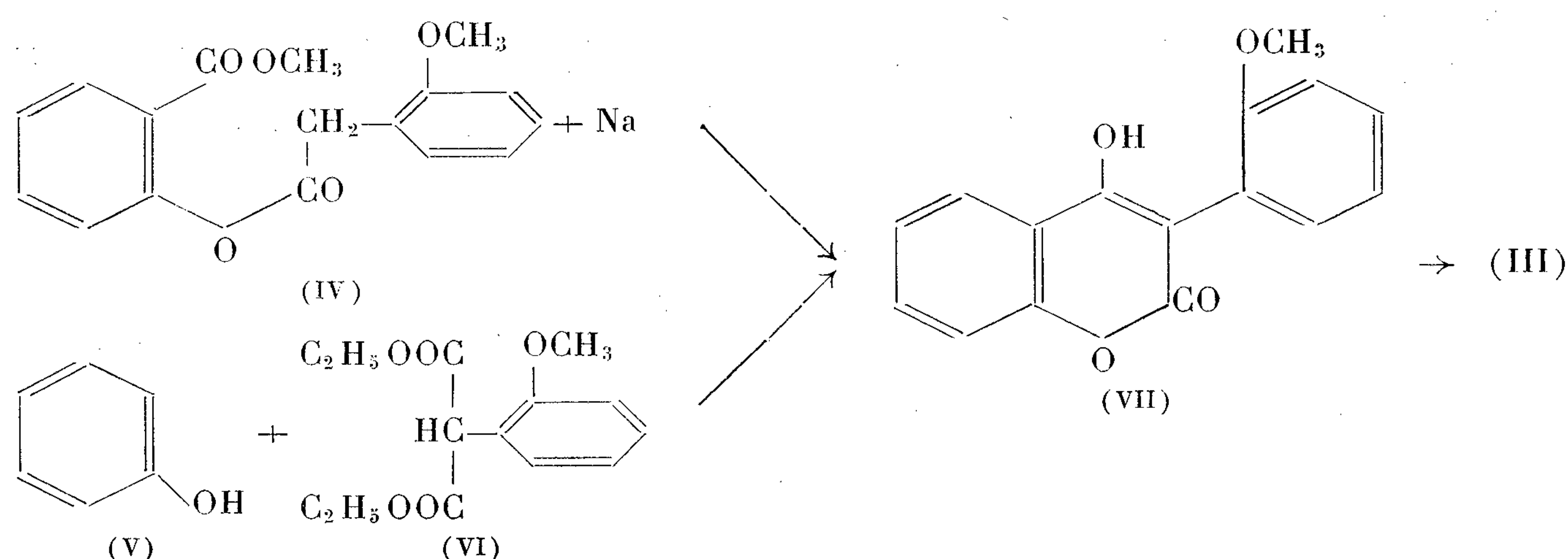
Le squelette hétérocyclique dont dérive le coumestrol est également à la base d'autres substances naturelles, en particulier de la wedelolactone (3), de l'érosnine (4) et de la psoralidine (5) qui sont en fait des « benzofurannocoumarines » diversement substituées.

La nomenclature concernant cette famille de corps risquant très rapidement de devenir confuse, nous avons proposé d'appeler « coumestane » (13) le composé non substitué qui est au départ de cette série. Si ce terme devait être retenu par la suite, la numérotation suivante (III) pourrait être envisagée :



D'après cette notation, le coumestrol serait le dihydroxy-7.12 coumestane, et les autres représentants de cette nouvelle famille hétérocyclique pourraient être baptisés sans ambiguïté. En ce qui concerne leur synthèse,

plusieurs méthodes sont dès maintenant connues ([6]), mais le procédé le plus simple consiste à préparer tout d'abord des (méthoxy-2′ phényl)-3 hydroxy-4 coumarines dont la déméthylation s'accompagne en même temps de la perte d'une molécule d'eau. De cette façon Govindachari ([7]) avait pu obtenir le coumestane en généralisant la méthode d'Anschutz ([8]) de la façon suivante (IV → VII → III) :



Partant des multiples possibilités du procédé dit des « condensations thermiques » dans ce domaine ([9]), ([10]), ([11]), nous avons également réussi à étendre ce dernier procédé à la synthèse du coumestane, en faisant agir de l'*o*-méthoxyphénylmalonate d'éthyle sur du phénol ordinaire, en quantités équimoléculaires à 280° pendant 12 h, selon le schéma ci-dessus (V+VI→VII). Après extraction au bicarbonate de sodium, acidification, essorage, lavage à l'eau et recristallisation dans l'alcool méthylique, le composé (VII) est obtenu avec un rendement de 27 %. F 176°; maximum ultraviolet, 280 et 307 mμ; minimum 255 mμ. Analyse : calculé %, C 71,63; H 4,51; trouvé %, C 71,11; H 4,58. Spectre infrarouge : absorption à 1 780 cm^{-1} attribuée au groupement —CO, et à 3 550 cm^{-1} pour le groupement —OH.

Ces constantes correspondent bien à celles qui sont décrites dans la littérature ([7]). De plus, le composé (VII) a pu être transformé en coumestane (III) par action du chlorhydrate de pyridine à chaud, selon Govindachari ([7]). Il est possible enfin d'utiliser la même méthode pour préparer des dérivés substitués de cette série; quant au coumestrol lui-même, sa synthèse pose des problèmes de purification qui ne sont pas encore tous résolus ([12]).

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) P. Gley, Mlle D. Billet, D. Molho et C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (5), 13, 1946, p. 271.
([2]) E. M. Bickoff, *Science*, 126, 1957, p. 969-970.
([3]) T. R. Govindachari, K. Nagarajan et B. R. Pai, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 629.
([4]) J. Eisenbeiss et H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 61-66.
([5]) P. C. Duttagupta, H. N. Rhastgir et P. Sengupta, *Chemistry and Industry*, 1960, p. 937-938.

(6) O. H. Emerson et E. M. Bickoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4381.

(7) T. R. Govindachari, K. Nagarajan et P. C. Parthasarathy, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 548.

(8) R. Anschutz, *Ber. Chem. Ges.*, 36, 1903, p. 463-466.

(9) Mlle G. Urbain et C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (5), 11, 1944, p. 173.

(10) C. Mentzer, D. Molho et P. Vercier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 16, 1949, p. 749-754, et 17, 1950, p. 1248-1253.

(11) C. Mentzer, P. Vercier, C. Beaudet et A. Ville, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 480-482.

(12) Les recherches dans ce domaine vont faire l'objet de la thèse de l'un de nous (Mme D.-V.).

(13) C. Mentzer, *La théorie biogénétique et son application au classement des substances organiques d'origine végétale* [Paris, 1960, Éditions du Muséum, 36 rue Geoffroy-Saint-Hilaire (5e), p. 36].

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés du Muséum National d'Histoire Naturelle.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Obtention de gels mésomorphes dans les mélanges de copolymères séquencés styrolène-oxyde d'éthylène avec différents solvants.* Note (*) de MM. **Antoine Skoulios**, **Gilles Finaz** et **Jacques Parrod**, transmise par M. Jean Wyart.

On a examiné au microscope polarisant et par la diffraction des rayons X quelques échantillons de mélanges concentrés du copolymère séquencé styrolène-oxyde d'éthylène avec plusieurs solvants. On a mis en évidence des phases mésomorphes. On a établi un rapport entre la formation de ces phases et la constitution chimique de la macromolécule.

Szwarc a récemment préparé des copolymères séquencés styrolène-oxyde d'éthylène du type ABA, possédant des propriétés de solubilité singulières ([1]). Ces propriétés sont en rapport avec la constitution chimique de la macromolécule, qui contient de longues séquences d'affinités contraires, la séquence polystyrolène (B) hydrophobe et les séquences polyoxyéthylène (A) hydrophiles. Il peut donc y avoir analogie entre les propriétés de ce copolymère et celles des savons.

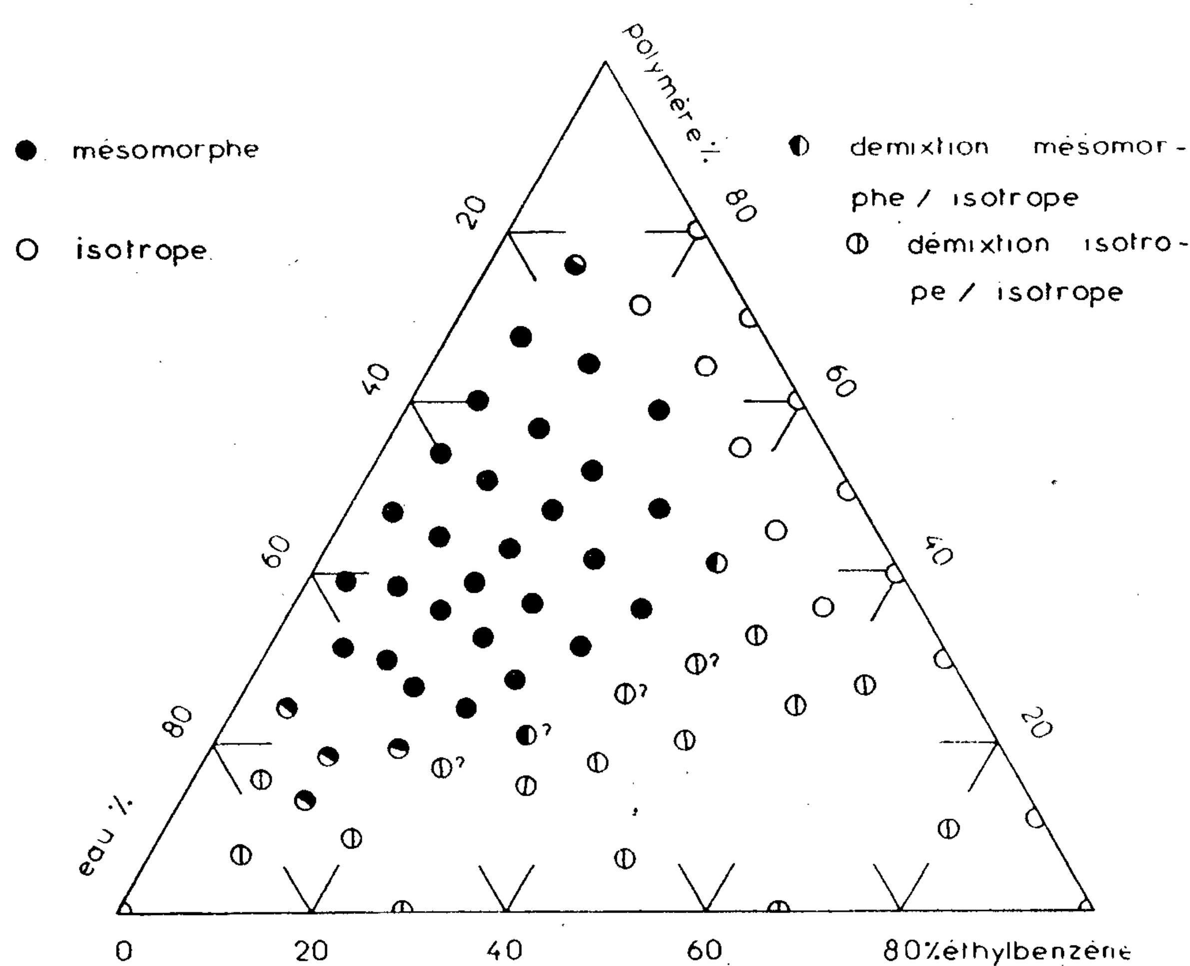
Or, on sait que les savons forment, avec des solvants de nature et de polarité diverses, des gels mésomorphes ([2]), ([3]), ([4]). Nous nous sommes donc proposés de vérifier si de tels gels peuvent être obtenus avec ce copolymère de Szwarc, en dépit de sa masse moléculaire bien plus élevée que celle des savons. Nous avons employé comme techniques expérimentales l'observation au microscope polarisant et la diffraction des rayons X.

Nous avons étudié un copolymère séquencé du type ABA, contenant 44 % de polyoxyéthylène (A) et 56 % de polystyrolène (B). La masse moyenne en poids $(\overline{M}_W)$ de la séquence centrale B, déterminée par diffusion de la lumière, est égale à 7 900. La méthode détaillée de préparation chimique et les caractéristiques physicochimiques d'une série de tels copolymères feront l'objet d'une Communication prochaine. Nous avons préparé les échantillons des mélanges copolymère-solvants par pesée directe des constituants. Après homogénéisation par chauffage à 80° C, nous les avons laissé reposer à température ordinaire de façon à leur permettre d'atteindre l'équilibre.

Nous avons tout d'abord examiné le système ternaire copolymère-eau-éthylbenzène. Nous avons ainsi pu mettre en évidence un gel mésomorphe et déterminer son domaine d'existence dans le diagramme de phases (*figure*). D'aspect macroscopique translucide, ce gel présente au microscope polarisant des textures biréfringentes comparables à celles de la phase « médiane » des systèmes savon-eau dont la structure est du type nématique ([2]).

Nous avons étudié ce gel aux rayons X et confirmé cette structure. En effet, les diagrammes de diffraction indiquent, comme pour la phase

« médiane » des systèmes savon-eau, la structure suivante : Les séquences hydrophobes du copolymère, en mélange avec l'éthylbenzène, sont localisées dans des cylindres indéfinis et parallèles, assemblés selon un réseau hexagonal; l'espace entre les cylindres est rempli par le mélange des séquences hydrophiles du copolymère avec l'eau. Dans ce modèle, chacune des séquences du copolymère a une configuration de chaîne chaotique. Le diamètre des cylindres dépend essentiellement de la teneur en éthylbenzène du système et la distance qui sépare leurs axes est liée principalement à la teneur en eau; ils sont respectivement de l'ordre de 150 et 200 Å. Nous pouvons donc affirmer que, dans le gel mésomorphe, les séquences se disposent, selon leurs affinités, dans des régions distinctes et juxtaposées,



les unes polaires, les autres non polaires. Les résultats détaillés de cette étude de structure feront l'objet d'une Communication ultérieure.

Le domaine d'existence de ce gel mésomorphe est séparé du reste du diagramme de phases par une zone de démixtion (*fig.* 1), dans laquelle le gel est en équilibre avec du liquide isotrope; ceci démontre que le gel constitue bien une phase définie, au sens de la règle des phases de Gibbs.

Les échantillons pauvres en copolymère se présentent sous la forme d'émulsions laiteuses, qui résultent du mélange mécanique intime des solutions isotropes du copolymère dans l'eau et dans l'éthylbenzène. Par centrifugation (100 000 g/4 h), elles se rompent en une solution aqueuse et une solution organique. Il convient de noter cependant que la décantation de l'émulsion n'est pas totale; il reste une couche intermédiaire de gel blanc opaque. Mais, sous l'effet d'une agitation mécanique, ce gel

se liquéfie et une nouvelle centrifugation permet d'en extraire encore une solution aqueuse et une solution organique.

En ce qui concerne les deux systèmes binaires copolymère-eau et copolymère-éthylbenzène, leur comportement et leur aspect même diffèrent notablement. En effet, l'eau pure gonfle le copolymère en un gel mésomorphe, tandis que l'éthylbenzène le dissout complètement en donnant naissance à des solutions isotropes. Cela est dû au fait que l'éthylbenzène est un solvant des deux types de séquences du copolymère, alors que l'eau ne dissout que les séquences polyoxyéthylène.

Pour obtenir un gel mésomorphe, il n'est pas indispensable d'opérer dans un système comportant deux solvants, ainsi que le montre l'étude du système binaire copolymère-eau. Un seul solvant suffit souvent pour provoquer la formation de phases mésomorphes, pourvu qu'il dissolve bien une seule des deux séquences. Nous avons pu obtenir et identifier des phases mésomorphes dans les mélanges binaires du copolymère avec les solvants suivants :

Solvant.	Polystyrolène.	Polyoxyéthylène.
Éther........................	Bon solvant	Précipitant
Phtalate de butyle............	»	Mauvais solvant
Acétate d'éthyle...............	»	»
Méthacrylate de méthyle........	»	»
Tétrachloréthane..............	»	»
Eau..........................	Précipitant	Bon solvant
Nitrométhane..................	»	»

Selon le solvant, les gels sont du type nématique ou smectique. Ils sont très stables; en effet, dans le cas du mélange copolymère-méthacrylate de méthyle, la polymérisation du méthacrylate de méthyle — par irradiation ultraviolette — ne détruit pas l'organisation : le polyméthacrylate de méthyle reste engagé dans le gel et fige l'édifice. Ceci permet, d'ailleurs, d'envisager la préparation, par polymérisation dans le gel, de polymères de textures mésomorphes et de caractéristiques nouvelles.

Nous avons consigné dans cette Note un certain nombre de données expérimentales sur les systèmes binaires et ternaires obtenus avec un copolymère séquencé styrolène-oxyde d'éthylène. Ces résultats mettent en relief le caractère amphipathique du polymère. Des études parallèles, qui sont encore en cours, nous permettront d'étendre ces conclusions à un grand nombre de copolymères séquencés, par exemple aux couples styrolène-glutamate de benzyle, styrolène-méthacrylate de méthyle.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) D. H. Richards et M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 1644.

(2) V. Luzzati, H. Mustacchi et A. E. Skoulios, *Disc. Faraday Soc.*, 25, 1958, p. 43.

(3) A. E. Skoulios, *Thèse*, Strasbourg, 1959.

(4) P. Spegt, *Thèse de 3e cycle*, Strasbourg, 1960.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Observations sur la rayure d'un verre sodicocalcique par une pointe de cassitérite; identification par microdiffraction électronique de cristaux formés par réaction chimique, au cours de la rayure.* Note (*) de Mlle **Odile Croissant**, présentée par M. Jean Wyart.

Au cours d'une étude au microscope électronique des rayures sur verre, nous avons été amené à observer la morphologie de ces rayures et à identifier par microdiffraction électronique les produits extraits de celles-ci.

Nos essais ont été pratiqués sur un verre à vitre dont la composition (exprimée en milliatomes-grammes contenus dans 100 g de verre) est : Si, 1 205; Al, 26; Fe, 1; Mg, 87; Ca, 152; Na, 445; K, 0,4; S, 3.

Les rayures ont été d'abord faites à la main, puis en utilisant le dispositif suivant : un disque de verre est fixé sur un plateau horizontal de lapidaire entraîné par un moteur à réducteur. La pointe est solidaire d'un écrou entraîné par une vis horizontale dont la rotation est provoquée par le moteur du lapidaire. Ce dispositif emprunté à une machine pour enregistrement du son permet d'obtenir des rayures en spirale dont le pas est de 0,3 mm. La vitesse linéaire de déplacement du disque par rapport à la pointe est d'environ 1 à 3 cm/s.

Les pointes utilisées pour provoquer la rayure ont été préparées à partir de cristaux de cassitérite naturelle provenant de Breitenbrunn près Schwarzenberg (Saxe). Des pointes coniques d'angle de 120° étaient obtenues par usure sur un disque abrasif. Elles se terminaient par un méplat de 50 à 75 μ de diamètre. Nous avons également utilisé des cristaux où l'intersection de trois faces formait une pointe convenable.

Les rayures sont faites à sec et à l'air libre.

L'effort vertical appliqué sur la pointe a varié de 5 à 80 g, ceci correspond à une pression moyenne de l'ordre de 500 kg/cm^2 sur la surface de contact. Mais par suite des irrégularités de celle-ci, des pressions bien supérieures sont certainement réalisées localement.

Les rayures obtenues ont été examinées au microscope électronique en utilisant la technique classique de réplique simple : une solution concentrée de formvar est déposée immédiatement à la surface du verre rayé, puis séchée à l'air libre. Cette réplique, détachée à sec de la surface du verre, est ombrée facultativement au palladium, puis recouverte d'une couche de carbone. Après cette dernière opération, la première matrice en formvar est dissoute et l'observation est faite sur la réplique en carbone. Cette réplique est une réplique d'extraction : examinée au microscope électronique elle révèle la présence de nombreux fragments fortement absorbants (*fig.* 1). Par contre une seconde réplique faite sur la même surface permet de reconnaître la topographie du sillon de rayure débarrassé des copeaux enlevés lors de la première opération et dont on voit encore l'em-



Fig. 1. — Réplique négative de la rayure × 13 000.



Fig. 2. — Cristaux extraits × 33 000.

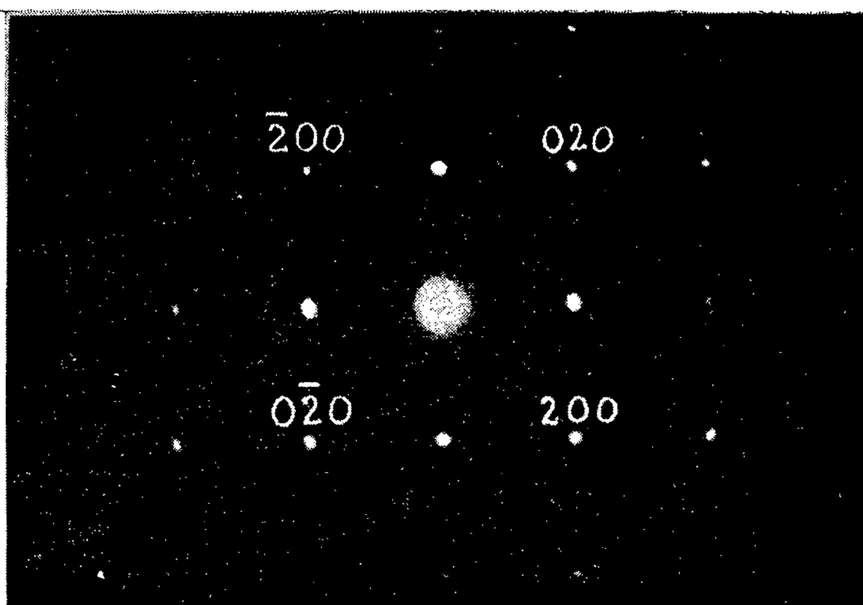


Fig. 3. — Diagramme d'un des cristaux



Fig. 4.

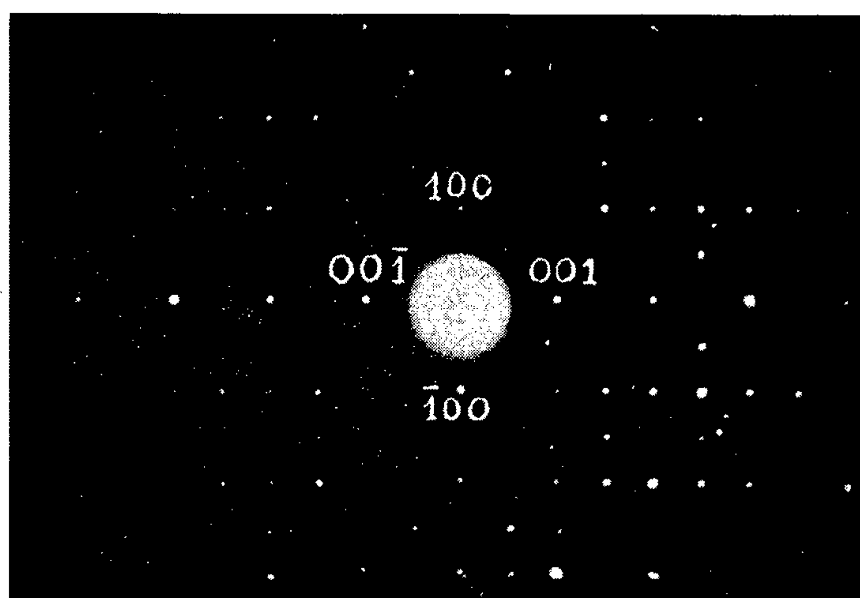


Fig. 5.

Autres types de diagrammes.

preinte. En dehors des particules de verre, abondantes et facilement reconnaissables, et dont la taille varie de 0,5 à 1,5 μ, les extraits des rayures entraînés par la réplique et examinés par microdiffraction électronique donnent des images de diffraction : ils sont donc cristallisés. Les particules de verre sont, elles, totalement amorphes.

Cette dernière constatation a été vérifiée par l'observation d'un fin broyage de verre sur verre obtenu dans des conditions voisines de la rayure : après une telle manipulation aucun produit cristallisé n'est apparu.

La comparaison avec les diagrammes de la cassitérite obtenus par ailleurs [1] montre que les débris de pointe sont relativement peu nombreux.

Après ces premières observations nous avons procédé à une exploration soignée des extraits des rayures, en utilisant un diaphragme de sélection de 10 μ isolant 0,25 μ de la préparation. Des microcristaux de section carrée ou rectangulaire de 0,2 à 0,3 μ de côté ont été examinés (*fig.* 2); ils donnent des diagrammes de monocristaux, tous identiques et fugaces (*fig.* 3), qui après une certaine irradiation aux électrons présentent une texture fibreuse (*fig*, 4).

Ces cristaux sont en général situés dans la zone la plus bouleversée de la rayure; leur développement suppose des conditions précises que nous nous proposons de déterminer ultérieurement. Pour calculer la valeur des intervalles des plans réticulaires correspondants nous avons utilisé comme référence les anneaux du palladium recristallisé sous le faisceau d'électrons. L'étude a été effectuée sous une tension de $75 \pm 0,2$ kV. Par la suite les distances réticulaires ont été déterminées à partir de la constante $L\lambda$ de l'appareil, L étant la distance équivalente objet-plaque $= 485 \pm 2$ mm, qui dans l'appareil utilisé est indépendante de l'excitation de l'objectif. Les diagrammes de ces cristaux correspondent à un réseau primitif de cubes centrés d'arête $a_0 = 3,95$ Å et sont identiques à un des types obtenus à partir de $Ca\,Sn\,O_3$ synthétique [1]. Ces cristaux reposent le plus souvent sur la face (001).

Nous avons également, dans des cas dispersés, pu retrouver les deux autres types de diagrammes de $Ca\,Sn\,O_3$ soit dans les rayures à la main, soit dans les rayures à la machine (*fig.* 5).

En utilisant un diaphragme de sélection de 100 μ on obtient des diagrammes de Debye-Scherrer parmi lesquels quelques diagrammes de $CaSnO_3$ nettement caractérisés. Quelques autres n'ont pas encore été identifiés.

Ces résultats confirment l'hypothèse initiale de M. H. Saucier relative à la possibilité de réactions chimiques au cours de la rayure. Ces réactions seraient dues à la forte pression et à la température élevée qui apparaissent alors dans la zone de contact.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) P. SELME et O. CROISSANT *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 564.

CRISTALLOGRAPHIE STATISTIQUE. — *Théorie de l'information et détermination des structures.* Note (*) de Mme **Janine Lajzerowicz** et M. **Joseph Lajzerowicz**, transmise par M. Louis Néel.

Combinant la théorie de l'information et la connaissance des intensités de diffraction on obtient une densité de probabilité de position des atomes.

Pour construire la série de Fourier représentant la densité électronique dans la maille élémentaire, il faut connaître à la fois l'amplitude et la phase des coefficients de la série : Ces coefficients sont appelés les facteurs de structure. L'expérience nous fournit directement les amplitudes, les phases restant inconnues.

Nous connaissons :

— la formule chimique et le nombre n d'atomes par maille élémentaire;

— les valeurs absolues A_H des facteurs de structures normalisés

$$|E_H| = A_H, \quad \text{où} \quad E_H = \sum_i^n s_i \exp(2\pi i \mathbf{H}.\mathbf{R}_i),$$

les s_i étant connus et $\mathbf{R}_i$ définissant la position de l'atome i.

Considérons l'espace de configuration à $3n$ dimensions où un point $\mathbf{R}$ a pour coordonnées $\{\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_n\}$ et découpons le cube élémentaire $\{0 \leqq x_i < 1\}$ en un certain nombre de domaines ω_α (divisons l'axe x_i en N intervalles égaux, le nombre de domaines est alors égal à N^{3n}).

Le point $\mathbf{R}$ représentant la structure se trouve sur les surfaces $E_H^2 = A_H^2$. Nous pouvons alors formuler le problème de la façon suivante : soit P ($\mathbf{R}$) la densité de probabilité de position dans l'espace de configuration, cette densité de probabilité sera nulle partout sauf sur le ou les points communs aux surfaces $E_H^2 = A_H^2$ (1).

Nous allons essayer de déterminer P ($\mathbf{R}$) en imposant une condition moins restrictive. Nous allons écrire que la valeur moyenne de E_H^2 égale A_H^2 et pour terminer la détermination de P utiliser un critère dû à la théorie de l'information (2), (3).

Si P_α est la probabilité, que $\mathbf{R}$ soit en ω_α on a les équations suivantes:

$$(1) \qquad \sum_\alpha P_\alpha = 1,$$

$$(2) \qquad \sum_\alpha E_H^2(\alpha)\, P(\alpha) = A_H^2 \qquad \text{(pour tous les } E_H^2 \text{ mesurés)},$$

$$(3) \qquad \mathcal{H} = -\sum_\alpha P(\alpha) \log P(\alpha) \text{ maximum.}$$

En théorie de l'information $\mathcal{H}$ est appelé l'entropie. La condition (3)

revient à déterminer une loi de probabilité qui n'est plus uniforme. La méthode des multiplicateurs de Lagrange donnera

$$(4) \qquad P_\alpha = C \exp\left[\sum_H \lambda_H E_H^2(\alpha)\right],$$

les coefficients C et λ_H étant déterminés par les conditions (1) et (2). Si l'on fait tendre le nombre de domaines vers l'infini on a

$$(5) \qquad P(\mathbf{R}) = C \exp\left[\sum_H \lambda_H E_H^2\right],$$

avec

$$E_H^2 = 1 + 2\sum_{ij} s_i s_j \cos 2\pi \mathbf{H}.(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$$

en intervertissant l'ordre des sommations on peut écrire :

$$(6) \qquad P(\mathbf{R}) = C \exp\left[\sum_H \lambda_H\right] \exp\left[2\sum_{ij} s_i s_j \sum_H \lambda_H \cos 2\pi \mathbf{H}.(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)\right],$$

en posant

$$\sum_H \lambda_H \cos 2\pi \mathbf{H}.(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = \Psi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j).$$

$$(7) \qquad P(\mathbf{R}) = C \exp\left[\sum_H \lambda_H\right] \Pi_{ij} \exp[2 s_i s_j \Psi(\mathbf{R}_i . \mathbf{R}_j)].$$

L'équation (7) montre que la seule donnée des amplitudes ne renseigne que sur les distances interatomiques et l'on retrouve une formule assez analogue à celle de Karle et Hauptman ([4]) déterminée à partir du problème des marches au hasard.

En développant P ($\mathbf{R}$) au premier ordre on trouve

$$(8) \qquad C\left(1 + \sum_H \lambda_H\right) = 1$$

et

$$(9) \qquad \lambda_H = \frac{A_H^2 - 1}{2C\sum_{ij} s_i^2 s_j^2},$$

donc

$$\Psi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = \sum_H \frac{A_H^2 - 1}{2C\sum_{ij} s_i^2 s_j^2} \cos 2\pi \mathbf{H}.(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j),$$

on reconnaît ici la fonction de Patterson « aiguisée » dont on a éliminé le pic à l'origine. On a d'ailleurs $\sum_H \lambda_H = 0$.

On peut aussi introduire la connaissance d'un certain nombre de E_k par les conditions

$$\sum_{\alpha} P(\alpha)\, E_k(\alpha) = A_k$$

et trouver une loi P (**R**) qui nous permettra de localiser les atomes.

En conclusion, le critère de l'entropie maximum permet de déterminer une loi de probabilité plausible, différente de l'hypothèse de probabilité uniforme utilisée par tous les auteurs [*voir* cependant ([5])]. Notre loi de probabilité donne en première approximation la fonction de Patterson. Il est à remarquer que la méthode est assez analogue à celle qui, en mécanique statistique, fait passer des ensembles microcanoniques aux ensembles canoniques.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) E. F. BERTAUT, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 823.
([2]) L. BRILLOUIN, *La Science et la Théorie de l'Information*, Masson, Paris, 1959.
([3]) E. T. JAYNES, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 620.
([4]) J. KARLE et H. HAUPTMANN, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 48.
([5]) E. F. BERTAUT, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 405.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du métal, Institut Fourier, Grenoble.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de deux antimoniates spinelles.* Note (*) de MM. **Jean Dulac** et **André Durif**, transmise par M. Louis Néel.

Les deux antimoniates $Sb_2Co_7O_{12}$ et $Sb_2Zn_7O_{12}$ constituent le premier exemple de spinelles cubiques à cations penta et bivalents. On donne leurs caractéristiques cristallines et la répartition atomique.

En dehors des composés Sb_2CoO_6 et Sb_2ZnO_6 (A. Byström, B. Hök et B. Mason, 1941) (1) l'étude des systèmes Sb_2O_5-CoO et Sb_2O_5-ZnO montre qu'il existe, dans la région des fortes teneurs en oxyde bivalent, des composés définis de formules : $Sb_2Co_7O_{12}$ et $Sb_2Zn_7O_{12}$.

Ces derniers se préparent facilement par chauffage à l'air des mélanges $Sb_2O_3+7M^{II}O$, la température étant progressivement élevée jusqu'à 1200°C, en 24 h. L'antimoniate de cobalt se présente sous la forme d'une poudre noire, celui du zinc sous la forme d'une poudre jaune claire.

L'étude des diagrammes Debye-Scherrer montre qu'on a affaire à des substances cristallisant dans le système cubique et isotypes des spinelles. Le tableau I donne leurs principales caractéristiques cristallines.

Tableau I.

Formules.	Mailles (Å).	Z.	P*m*.	V*m*(Å³).	D*x* (g/cm³).
$Sb_2Co_7O_{12}$	8,523	8/3	848,1	232,2	6,027
$Sb_2Zn_7O_{12}$	8,594	8/3	893,2	238,0	6,230

Pour se ramener à la description cristallographique habituelle des spinelles, nous écrirons la formule de ces antimoniates de la manière suivante :

$$\{Sb_{2-x}M^{II}_{4+x}\}\,(Sb_x M^{II}_{3-x})\,O_{12},$$

où { } représente les sites octaédriques (16 *d*) et ( ) les sites tétraédriques (8 *a*) (E. F. Bertaut, 1950) (2).

La détermination du paramètre *x* fixant la répartition atomique a été effectuée, dans le cas de l'antimoniate de cobalt, à partir de l'étude des rapports d'intensités :

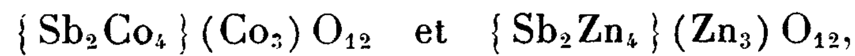
$$\frac{I(222)}{I(220)} \text{ et } \frac{I(622)}{I(533)}.$$

Le tableau II donne les valeurs calculées de ces rapports en fonction de *x*.

Tableau II.

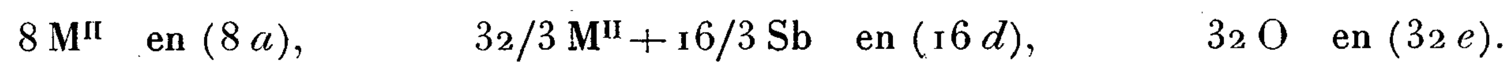
x.	0.	0,5.	1.	1,5.	2.
$\frac{I(222)}{I(220)}$	1,526	0,916	0,453	0,244	0,125
$\frac{I(622)}{I(533)}$	0,854	0,640	0,460	0,319	0,206

Les valeurs observées : I (222)/I (220) = 1,516 et I (622)/I (533) = 0,860 montrent clairement que la totalité de l'antimoine se trouve sur les sites octaédriques ($x = 0$). On est conduit aux mêmes conclusions dans le cas de l'antimoniate de zinc. On peut donc écrire ces antimoniates de la manière suivante :



$$\{Sb_2Co_4\}(Co_3)O_{12} \quad \text{et} \quad \{Sb_2Zn_4\}(Zn_3)O_{12},$$

ce qui correspond à la répartition atomique dans le groupe d'espace O_h^7 — F*d* 3*m* :



$$8\,M^{II} \text{ en } (8a), \qquad 32/3\,M^{II} + 16/3\,Sb \text{ en } (16d), \qquad 32\,O \text{ en } (32e).$$

La préférence marquée de l'antimoine pentavalent pour les sites octaédriques pouvait d'ailleurs laisser prévoir une semblable répartition. Le tableau III donne les valeurs comparées des facteurs de structures observés et calculés, dans le cas de l'antimoniate de cobalt.

TABLEAU III.

hkl	111.	220.	311.	222.	400.	331.	422.	{333, 511}.	440.
F_{obs}	0,84	1,23	2,24	1,86	3,19	0,62	1,09	2,22	4,29
F_{calc}	0,89	1,23	2,49	1,87	3,22	0,75	0,98	2,07	3,38
hkl	531.	620.	533.	622.	444.	{551, 711}.	642.	{731, 533}.	800.
F_{obs}	0,75	0,76	1,75	1,63	2,15	0,67	0,82	1,56	3,17
F_{calc}	0,66	0,83	1,76	1,63	2,19	0,59	0,72	1,57	3,56
hk	{660, 822}.	{555, 751}.	662.	840.	{753, 911}.				
F_{obs}	0,65	1,47	1,56	1,77	0,54	-	-	-	-
F_{calc}	0,66	1,44	1,44	1,80	0,51	-	-	-	-

Ces valeurs conduisent à un facteur

$$R = \frac{\sum |F_0 - F_c|}{\sum |F_0|} = 0,04.$$

Le paramètre u de position des ions oxygènes a été déterminé à partir de la mesure des rapports d'intensités :

$$\frac{I(422)}{I(531)}, \quad \frac{I(531)}{I(620)} \quad \text{et} \quad \frac{I(511-333)}{I(440)}.$$

On obtien ainsi :

$$u = 0,390 \pm 0,005 \quad \text{dans le cas du zinc,}$$
$$u = 0,380 \pm 0,005 \quad \text{dans le cas du cobalt.}$$

On peut considérer ces deux antimoniates comme dérivant des titanates pinelles $TiM_2^{II}\,O_4$ par une substitution du type



$$3\,Ti = 2\,Sb + M^{II},$$

analogue à celle qui conduit aux composés du type trirutile ($Sb_2M^{II}O_6$) (Byström, 1941).

C'est à notre connaissance le premier exemple de spinelles à cations bi- et pentavalents.

Au cours de cette étude nous avons utilisé les méthodes d'étude des spinelles exposées par E. F. Bertaut (1950) et déjà utilisées dans l'étude des germanates spinelles (Durif, Bertaut et Pauthenet, 1956) (3).

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) A. Byström, B. Hök et H. Mason, *Akr. Kemi. Min. Géol.*, 15 B, n° 4, 1941, p. 1-8.

(2) E. F. Bertaut, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213; 231, 1950, p. 88.

(3) A. Durif, E. F. Bertaut et R. Pauthenet, *Ann. Chim.*, 13, 1956, p. 525-543.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble.)

MINÉRALOGIE. — *Détermination de l'âge de quelques galènes de la vallée du Niari (Moyen-Congo).* Note (*) de MM. **Georges Durand** et **Claude Lay**, transmise par M. Marcel Roubault.

Les auteurs ont déterminé l'âge de sept minéraux de plomb (six galènes et une cérusite) du bassin minéralisé de la vallée du Niari. L'âge moyen de 630 mA ([1]) indiqué comme probable par G. Bigotte ([2]) est sensiblement confirmé dans cinq cas; par contre une nette différence apparaît pour deux mesures.

Les techniques et le matériel utilisés pour cette étude ont été sommairement décrits dans une Note précédente ([3]).

Cinq des minéraux étudiés ont été fournis par M. Vincent, Chef de Mission du Syndicat de la Loutété (B. R. G. M.) (M' Passa, Hapilo, M'Fouati, Amas F, N'Zala); les deux autres ont été prélevés dans les collections de l'École Nationale Supérieure de Géologie de Nancy (E. N. S. G.) (Mindouli, Collection Enseignement; Djenguilé, Collection thèse Bigotte).

Du point de vue géologique et minéralogique, les échantillons se présentent de la manière suivante :

Hapilo. — Galène finement cristallisée, macroscopiquement très pure provenant de la mine de Hapilo. Le gisement se situe dans la partie supérieure de la vallée de la rivière Galonga. La minéralisation qui comprend principalement des composés sulfurés et oxydés de plomb et zinc est étroitement liée à un système de failles affectant les dolomies massives désignées sous la rubrique « SC III supérieur » (série schisto-calcaire).

M'Fouati. — Galène finement cristallisée et macroscopiquement très pure, provenant de la mine de M'Fouati, située dans la vallée de la Loutété. Ce gisement est composé d'amas de minéraux oxydés de plomb et zinc. La minéralisation se trouve dans les plis du SC III supérieur et moyen, en relation avec un système de failles de direction combienne.

Amas F (M'Fouati). — Galène cristallisée sous forme de grands agrégats lamellaires provenant des travaux de mise en exploitation de l'Amas F, petite colline située à environ 1 km à l'Ouest de la mine de M'Fouati; la minéralisation, constituée principalement de produits sulfurés et oxydés de plomb, se trouve dans les dolomies massives du SC III.

M'Passa. — Galène cristallisée sous forme de larges agrégats lamellaires provenant de la descenderie de la mine de M'Passa. Ce gîte se situe dans le bassin de la Louvisie orientale, en bordure du plateau des Cataractes. La minéralisation essentiellement sulfurée (Cu, Pb, Zn et Co) se trouve dans la partie tout à fait supérieure des dolomies du SC III.

N'Zala. — Galène bien cristallisée avec inclusions de blende et pyrite provenant de l'indice minéralisé de N'Zala, situé dans le cours supérieur de la rivière Mimbodi. La minéralisation est localisée dans des grès feldspa-

thisés appartenant vraisemblablement à la partie de la série schisto-gréseuse (PIc) du M'Pioka (2).

Mindouli. — Cérusite blanche bien cristallisée provenant de la collection minéralogique de l'E. N. S. G. Ne peut donc être située avec précision.

Djenguilé. — Galène cristallisée en larges agrégats tabulaires contenant des inclusions de blende et pyrite avec traces de malachite. C'est l'échantillon T_3 décrit dans la thèse de G. Bigotte (2).

Ce dernier le situe, au sein du gisement de Djenguilé, dans la zone se trouvant à l'Ouest de la rivière Lousimba ; mais il fait remarquer la présence d'un important chapeau de fer radioactif. La minéralisation de Djenguilé est encaissée dans les dolomies du SC III supérieur.

Les mesures effectuées sur les échantillons décrits ci-dessus ont donné les résultats suivants :

Origine.	206/204.	207/204.	206/207.	Age (mA).	Age géologique apparent.
Hapilo.....	17,79 ± 0,19	15,65 ± 0,20	1,137 ± 0,006	630 mA ± 100	pré-cambrien
M' Fouati...	17,67 ± 0,22	15,56 ± 0,19	1,135 ± 0,007	650 mA ± 100	
Amas F....	17,67 ± 0,23	15,56 ± 0,24	1,135 ± 0,006	650 mA ± 100	
M' Passa...	18,28 ± 0,21	15,96 ± 0,19	1,145 ± 0,005	650 mA ± 100	
N' Zala....	17,76 ± 0,27	15,50 ± 0,22	1,146 ± 0,007	510 mA ± 100	fin cambrien
Mindouli...	17,70 ± 0,23	15,51 ± 0,22	1,141 ± 0,006	580 mA ± 100	cambrien
Djenguilé...	17,79 ± 0,21	15,43 ± 0,14	1,153 ± 0,006	420 mA ± 100	silurien

Il ressort de ce tableau que pour des minéraux dont six sont situés dans la même série stratigraphique (dolomies du SC III), les quatre galènes de M'Fouati, Hapilo, Amas F et M'Passa donnent un âge cohérent variant entre 630 et 650 mA ; la cérusite de Mindouli donne un âge légèrement inférieur (580 mA) mais cependant cohérent puisque c'est un minéral secondaire. Par contre, la galène de Djenguilé est nettement plus jeune, 420 mA ; ceci ne peut s'expliquer que par la présence de plomb radiogénique provenant de la minéralisation uranifère signalée par G. Bigotte (2).

Pour la galène de N'Zala située dans une autre série stratigraphique (PIc) (à 175 m au-dessus du schisto-calcaire) l'âge plus jeune (510 mA) pourrait, peut-être, s'expliquer par une minéralisation secondaire au départ de plomb provenant du schisto-calcaire avec transport (diffusion ?) au travers des grès.

(*) Séance du 25 juillet 1960.
(1) mA : million d'années.
(2) G. BIGOTTE, *Bull. Direction des Mines et de la Géologie*, n° 9, 1959.
(3) G. DURAND, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4018.
(4) A. HOLMES, *Trans. Edim. Geol. Soc.*, 17, Part 3, p. 183-216.

(*Travaux du Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques de Nancy.*)

GÉOLOGIE. — *Rapports entre les zones subbétiques et le flysch à l'Est d'Alcala de los Gazules (Province de Cadix, Espagne Méridionale).* Note (*) de MM. **Pierre Chauve** et **Jean Didon**, transmise par M. Paul Fallot.

Depuis les travaux de J. Gavala ([1]), le « flysch » de la province de Cadix est classiquement rapporté au Nummulitique. Il serait ainsi transgressif et discordant sur les différents étages (Trias à Crétacé) de la zone subbétique. Cependant, nous avons montré ([2]), ([3]) que le « flysch gaditan » est un ensemble allochtone constitué de plusieurs grandes unités superposées.

Les rapports entre la zone du flysch et le subbétique n'ont pas encore été étudiés en détail. Par trois coupes relevées sur le bord est et le bord sud de la Sierra de las Cabras, à 12 km à l'Est d'Alcala de los Gazules, nous

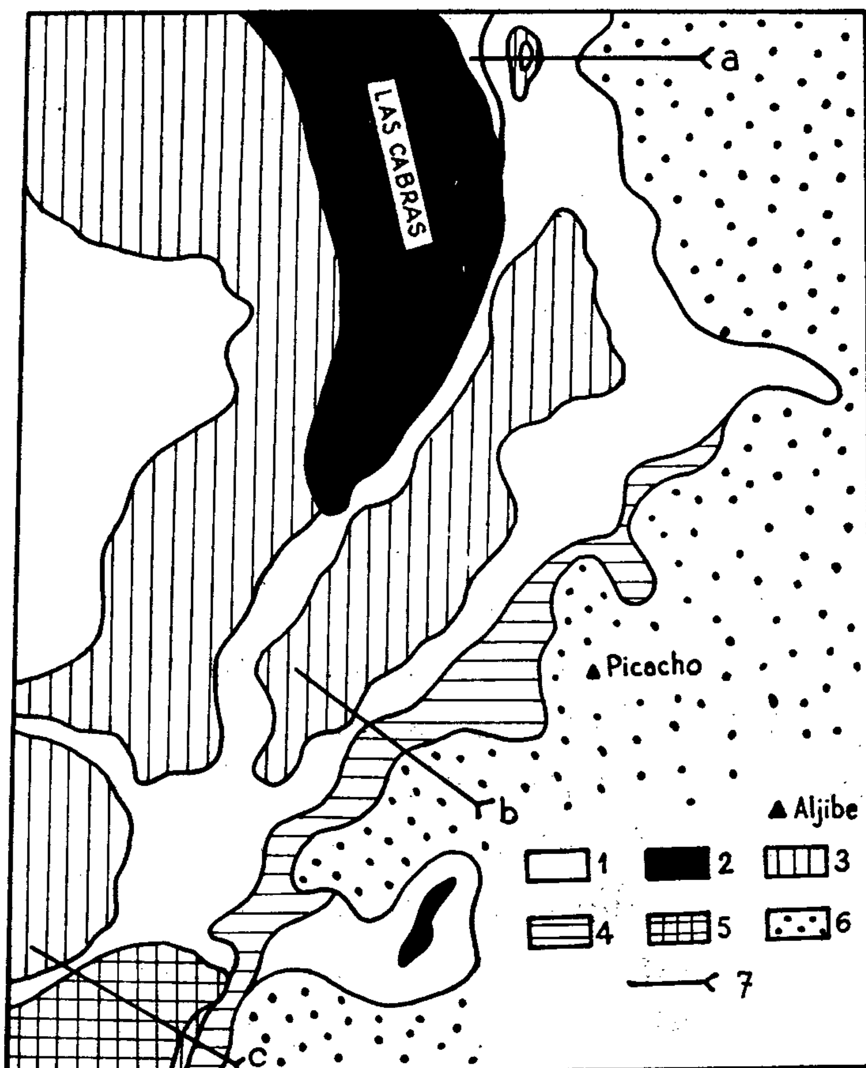
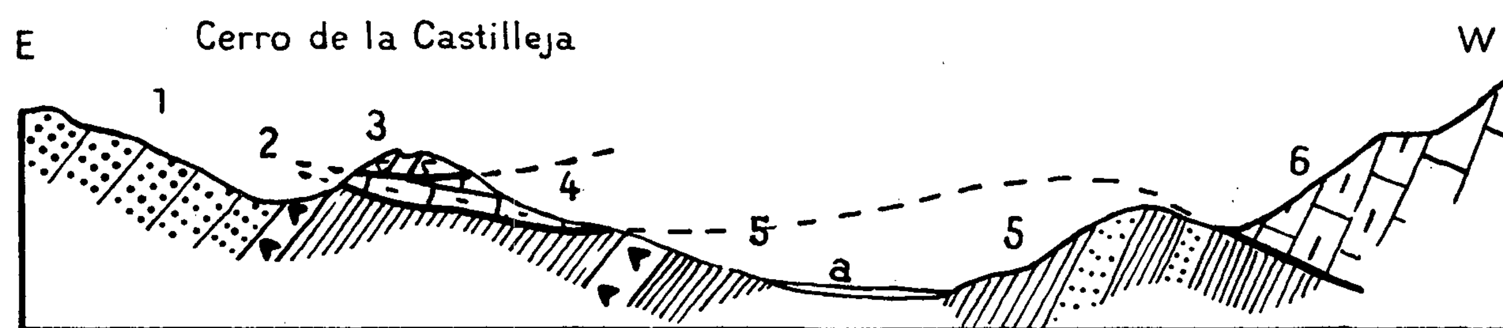


Fig. 1. — Schéma géologique du Sud de la Sierra de las Cabras et de la Sierra de l'Aljibe. 1. Trias; 2. Jurassique subbétique; 3. Crétacé et Éocène subbétiques; 4. Série de base de l'Aljibe; 5. Marnes à microbrèches nummulitiques; 6. Grès de l'Aljibe; 7. Trace des coupes des figures 2, 3 et 4.

allons montrer combien ils sont complexes. La petite carte ci-jointe situera ces coupes (*fig.* 1).

Le Cerro de la Castilleja (*fig.* 2), montre au sein du Trias, une petite écaille locale de marno-calcaires néocémiens à *Aptychus* 2, 4. Le trias sous-jacent 1, 5 comporte des grès, des pélites et du gypse. Il s'étend largement de l'autre côté de l'Arroyo del Caballo où il supporte, rabotée à sa base, la série jurassique et crétacée subbétique de las Cabras 6.

C'est à cette série que paraît se rattacher l'écaille du Cerro de la Castilleja. Vers l'Est, le Trias supporte les grès de l'Aljibe. Le Trias sus-jacent 3 est formé de grès, de pélites et surtout d'une brèche dolomitique.



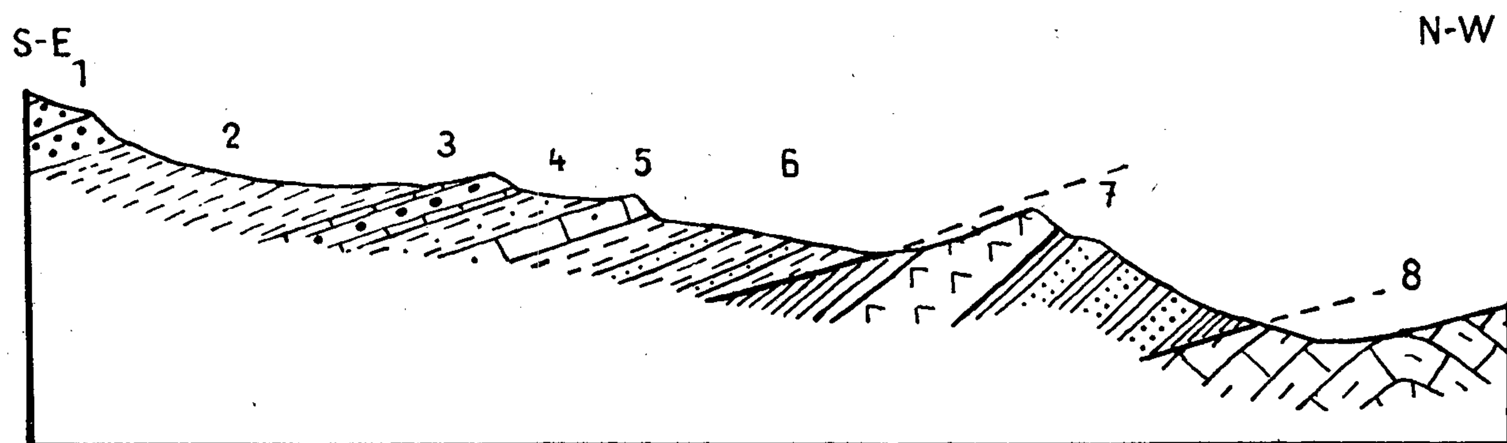
Coupe a

Fig. 2. — Coupe suivant la trace *a*.

1. Trias : grès, argilites et gypse; 2. Marno-calcaires blancs néocomiens à *Aptychus*; 3. Trias : argilites, grès et dolomies; 4. Marno-calcaires néocomiens avec calcaires à silex; 5. Trias; 6. Marno-calcaires crétacés et calcaires jurassiques de las Cabras.

A l'Ouest de la Sierra del Aljibe, la Peña del Almed montre un bloc de calcaire jurassique situé dans une position analogue au sein du Trias.

Près du Puerto del Algarrobo (*fig.* 3), les Grès de l'Aljibe et le « *flysch* » sous-jacent sont séparés des marno-calcaires subbétiques par une importante lame de Trias comportant des grès, des dolomies et des ophites.



Coupe b

Fig. 3. — Coupe suivant la trace *b*.

La coupe que nous pouvons relever près du Puerto del Algarrobo est la suivante :

1. Grès de l'Aljibe.
2. Argilites feuilletées, probablement Oligocène (environ 50 m).
3. Calcaire détritique, brèche calcaire et calcaire gréseux à Nummulites (Eocène).
4. Marnes contenant de petits bancs microbréchiques à Nummulites (12 à 15 m). Vers la base, s'observe un lit bréchique à Nummulites très abondantes.
5. Calcaire gréseux, gris à silex, à *Microcodium* (Eocène inférieur probable : 10 m).

6. Marnes grises à débit conchoïdal, contenant des plaquettes calcaires à *Globotruncana* (Sénonien).

7. Trias : grès, pélites, avec dolomies et ophites.

8. Marno-calcaires subbétiques (Crétacé supérieur à Yprésien).

En allant vers Alcala de los Gazules, le sommet de los Espertales montre (*fig.* 4) les marno-calcaires subbétiques (1) reposant sur une mince semelle de Trias marnogypsifère (2) sous laquelle apparaît une série de marnes à microbrèches (3), nummulitiques, dont le faciès rappelle les séries du « flysch ».

De l'autre côté de la vallée, sur le versant du Cerro de los Regajales, une lame de marno-calcaires subbétiques (4) s'observe entre le « flysch » précédent et la série de base (5) des Grès de l'Aljibe (6).

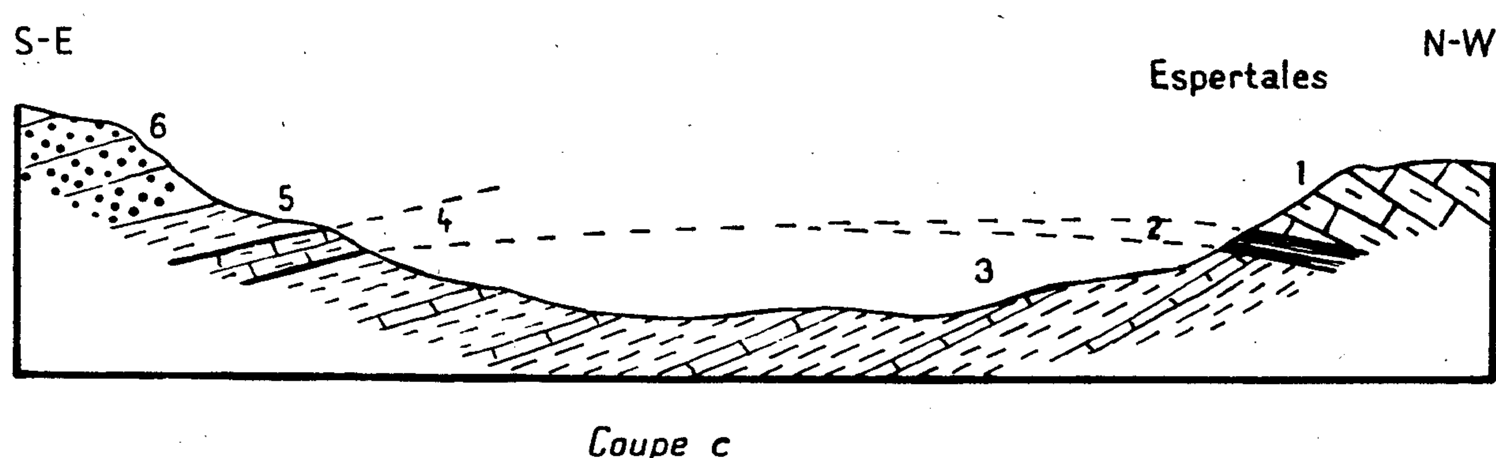


Fig. 4. — Coupe suivant la trace *c*.

De ces observations, le Subbétique de la Sierra de las Cabras apparaît constituant une écaille enveloppée de Trias et coincée dans un ensemble formé de flysch. Nos recherches ne sont pas encore suffisamment avancées pour déterminer l'importance de cet écaillage. Mais elles nous montrent, au front des nappes du flysch (nappe de l'Aljibe) ([2]), ([3]), des complexités structurales, probablement secondaires, affectant à la fois le subbétique et le flysch.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

([1]) J. GAVALA Y LABORDE, *Mapa geológico de la Provincia de Cadiz*, en escala de 1/100 000e Inst. geol. España, 1924.

([2]) P. CHAUVE, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 1960, 2 (sous presse).

([3]) J. DIDON, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 2 (sous presse).

GÉOLOGIE. — *Pénétration des sédiments du Cénomanien dans le karst jurassique du Poitou.* Note (*) de M. **Gilbert Mathieu**, transmise par M. Paul Fallot.

Sur le grand plateau de calcaire bathonien qui s'étend au Nord-Ouest de Poitiers, entre les vallées du Clain et de l'Auxances, il existe un lambeau de Callovien de quelques kilomètres carrés, sur le territoire de la commune de La Jarrie-Le Pouzioux. On exploite le calcaire du Callovien dans une carrière située au Sud du hameau du Grand-Beuvoir, le long de la route de Poitiers à Quincay.

Il y a là une sorte de petit synclinal de Callovien, car le Callovien présente dans cette carrière un pendage de 1° au Sud, tandis que dans la bande callovienne de la rive gauche de l'Auxances le pendage est de 1° ou 2° au Nord.

Le front de taille orienté Nord-Sud, avec une hauteur de 5 à 6 m, entaille des calcaires blancs à *Reineckia anceps* devenant oolithiques dans la partie supérieure. Or, au milieu de ce front de taille, on peut observer une sorte de galerie horizontale longue de 100 m environ, haute de 0,10 à 0,20 m, où la circulation des eaux a modifié complètement la nature des terrains. Au toit de la galerie le calcaire est devenu poreux, scoriacé, et il est fortement coloré par la limonite. Sous la galerie, le calcaire est durci, par recristallisation : il est devenu jaune et dur. En ce qui concerne le remplissage de la galerie, on constate, le dépôt de couches d'argile bleuâtre et de sables grossiers d'une teinte rouille à grisâtre; quelquefois sables et argiles sont mélangés. Verticalement, à partir du plafond de la galerie, se sont développées des cristallisations de calcite qui obturent le plus souvent cette ancienne galerie.

L'ensemble de la zone ainsi modifiée dans le front de taille peut faire 1 à 1,40 m de développement vertical.

A l'extrémité nord de cette même carrière, sous le plan incliné d'accès, existe une poche de dissolution du Callovien dans laquelle la stratification des marnes bleues feuilletées et des sables grossiers est parfaitement conservée. Du côté sud, des fissures verticales sont remplies de sables glauconieux.

L'interprétation de ces phénomènes est simple, car il existe encore une butte de grès typiques du Cénomanien non loin de la carrière, au château du Grand-Beuvoir. On peut reconnaître dans les marnes bleues ou grisâtres feuilletées et les sables quartzeux grossiers les sédiments de base du Cénomanien de la région qui s'enfoncent entre Neuville-de-Poitou, Vendeuvre et Mirebeau sous la cuesta de Crétacé supérieur.

On doit donc conclure à la pénétration, dans un karst jurassique ante-cénomanien, des sédiments d'une ancienne couverture de Cénomanien aujourd'hui disparue et dont il ne reste que quelques buttes.

La trace de phénomènes analogues existe entre Poitiers et le horst de Ligugé : une carrière au hameau de Moulins (entre Saint-Benoît et Smarves) présente sur toute son étendue une vaste zone brouillée et diaclasée où les sables glauconieux du Cénomanien sont descendus au milieu du Bajocien.

A l'Est de Poitiers, les sédiments du Cénomanien ne sont plus identifiables, mais à partir de l'ancienne couverture de sables glauconieux les eaux siliceuses de décomposition de la glauconie ont provoqué divers accidents siliceux *per descensum* dans le substratum, avec silicification du calcaire oolithique du Callovien à Lavoux ([1]).

Dans un travail récent A. Cholley ([2]) citant le phénomène de quartzification actuel observé par M. Muller-Feuga dans les grès nubiens du Soudan, écrit à propos de la silification dans le Bassin parisien que « les calcaires jurassiques ou crétacés eux-mêmes ont subi en surface et le long des diaclases des phénomènes de durcissement et même de cristallisation mais ils n'ont pas été étudiés ».

Les exemples que je donne pour les environs de Poitiers sont donc instructifs et il convient de faire observer que le climat au Cénomanien était beaucoup plus chaud et que les réactions chimiques des phénomènes d'érosion étaient accélérées.

La galerie horizontale dans le jurassique, remplie de sédiments du Cénomanien montre un mécanisme de durcissement. La calcite a été déplacée; provenant de la zone décalcifiée, au toit de la galerie, la calcite a recristallisé en larges grains disposés en jeu de patience provoquant le durcissement du sol de la galerie. En même temps, il se produit dans la roche massive et lourde des concentrations ovoïdes de calcédonite à l'échelle microscopique, le callovien ainsi modifié prend une cassure conchoïdale. L'âge de la modification est post cénomanien.

Il y a deux bandes parallèles qui témoignent de l'ancienne extension du Cénomanien, en avant des affleurements continus du bassin parisien : 1° la bande des buttes témoins très nombreuses, Villiers, Cissé, bois de Furigny, Petit-Yverzay, Mavault, fermes de Jarnet, château de Limeuil, Jaunay-Clan, château de Baslon à Étables, Charrajou, etc. ([3]); 2° la bande des infiltrations du Crétacé dans le karst jurassique, la Jarrie-Le-Pouzioux, Carrière de Moulins au Sud de Saint-Benoît et région de Lavoux.

Conclusions. — On peut tirer de tout cela diverses conclusions :

1° L'extension de la mer du Cénomanien dans le détroit poitevin a dépassé de beaucoup vers le Sud la limite d'érosion de la cuesta de Mirebeau, Vendeuvre, Beaumont.

2° Il faut souligner la précocité des phénomènes de dissolution du calcaire jurassique : il existait un karst jurassique important antérieurement, au Cénomanien.

3° Le Poitou ayant subi une vaste décharge des sables, graviers, galets, argiles du Sidérolithique descendus du plateau central, le karst jurassique doit être, entre la vallée du Clain et le Limousin, enseveli sous un revêtement de 20 à 30 m de Sidérolithique (Région de Lhommaizé).

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) E. Cariou et G. Mathieu, *Norois*, n° 24, 1959, p. 406-408.

(2) A. Cholley, *Bull. Ass. Géographes français*, nos 288-289, 1960, p. 21.

(3) G. Mathieu, *Travaux de l'Institut de Géologie et d'Anthropologie préhistorique de Poitiers*, 1, 1957, p. 3.

GÉOLOGIE. — *Quelques données nouvelles sur le paléozoïque de l'Atlas de Demnate* (*Maroc*). Note (*) de MM. **Henri Lardeux** et **Paul Lévêque**, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'étude récente du Paléozoïque de l'Atlas de Demnate a permis de mettre en évidence une discordance cartographique des séries qui surmontent le Gothlandien. De ces séries, l'âge viséen est confirmé par un polypier. De plus, à la limite Gothlandien-Viséen, s'insèrent des calcaires à encrines que des Tentaculites et des Conodontes permettent de dater du Dévonien inférieur et moyen (Emsien à Givétien).

La tache paléozoïque située au Sud et au Sud-Est de Demnate, dans le Haut-Atlas central, et en particulier, dans les Ait Tamellil et les Ait Mdioual, était, jusqu'à ces derniers temps, considérée comme constituée par du Gothlandien et du Viséen au Nord de la Tessaout, et par du Gothlandien et de l'Ordovicien au Sud de cette rivière (E. Roch) ([1]).

Au cours d'une mission de l'un de nous (P. L.) dans cette région, en 1959, quelques faits nouveaux sont apparus, à la suite de recherches sur les limites possibles entre le Gothlandien et le Viséen.

Tout d'abord, la découverte de nouveaux gisements de Graptolites a permis de préciser la disposition du Gothlandien et, notamment, de mettre en évidence une discordance cartographique assez nette puisque, au Sud de la Tessaout les schistes à Graptolites du Llandovery sont recouverts par des grès, des argilites à nodules phosphatés et des calcaires cristallins, quartzeux à encrines, alors qu'au Nord de la tache viséenne et, notamment, à l'Est du Tizi n'Outfi, c'est le Tarannon fossilifère qui est recouvert par des schistes, des psammites et des grès, comprenant également des lentilles de calcaires à encrines analogues à ceux du Sud de la Tessaout.

L'âge viséen de la série surmontant le Gothlandien, indiqué par M. E. Roch (1939, p. 132) d'après un exemplaire de *Spirifer*, des rachis de *Sphenophyllum* et des tiges d'*Asterocalamites*, a été confirmé par la découverte d'un exemplaire de *Paleosmilia* cf. *nodosa* Kabakovitch (détermination Semenov) dans le ciment calcaréo-quartzeux d'une lentille de conglomérats à Izrane (Ait Tamellil).

Mais, au cours de recherches sur la limite Gothlandien-Viséen, des faits nouveaux sont apparus à la suite de l'examen des calcaires à encrines. L'étude de la microfaune et, notamment des Foraminifères, a donné des résultats qui feront l'objet d'une autre publication et qui indiquent, sans grande précision d'ailleurs, un âge au moins carbonifère inférieur. Les associations présentent, en effet, des analogies avec celles du Viséen typique du versant Sud atlasique, daté par la macrofaune.

Mais entre les débris de Crinoïdes, de Bryozoaires, de tests de Brachiopodes et d'anneaux de Trilobites, sont apparues des formes de Tentaculites dont certaines, étudiées en laboratoire (H. L.), se sont révélées

avoir des affinités très étroites avec des Tentaculites découverts dans l'Anti-Atlas (Maïder) par H. Hollard, dans un niveau dévonien inférieur-emsien, bien daté par les Trilobites. Tant dans l'Anti-Atlas que dans le Haut-Atlas de Demnate, les formes étudiées n'ont pas encore été dénommées. Les caractéristiques des échantillons de Demnate sont bien établies et les espèces se rapportent à deux genres : *Novakia* et *Styliolina*. L'espèce *Novakia* sp. 1, recueillie dans les calcaires à Encrines d'Amalrout, est identique à celle du Maider. L'espèce *Novakia* sp. 2 présente des affinités avec la précédente, ainsi qu'avec certaines figures de « *Tentaculites* » *gracilistriatus* Hall (2) (Dévonien moyen) et avec « *Tentaculites* » *acuarius* Richter figuré par Novak (3) dans des calcaires du Branik (Bohême), datés du Dévonien inférieur. Ces Tentaculites permettaient donc de présumer un âge dénovien inférieur pour les calcaires à Encrines, avec toutefois, une faible possibilité d'âge dévonien moyen.

Cette présomption a reçu une confirmation avec l'étude des Conodontes, effectuée à l'Institut Français du Pétrole par M. Lys et Mlle Mauvier. Quatre espèces de Conodontes apparaissent en de nombreux exemplaires et, notamment, *Polygnatus linguiformis* Hinde, qui précise l'âge de la série, puisque son extension verticale va de l'Emsien au Givétien.

La répartition du Dévonien le long des bordures Nord et Sud des séries du flysch viséen est, pour l'instant, limitée aux calcaires à encrines, car nous n'avons, en dehors de ces formations, aucun argument paléontologique pour déterminer ses prolongements verticaux éventuels.

Il semble que ces calcaires dévoniens soient à rattacher aux séries décrites par M. E. Roch dans les Iguernane, sur le versant sud de l'Atlas.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) E. Roch, *Notes et Mém. Serv. Mines et Géol. Maroc*, n° 51, 1939.

(2) J. Hall, *Natural history of New-York, Paleontology*, vol. 5, part 2, 1879.

(3) O. Novak, *Beitr. Paleontol. Oesterreich. Ungarn*, 2, 1882, p. 47-68, *pl.* XII-XIII.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Détermination des profils de densité électronique dans l'ionosphère (Cas où l'on tient compte du champ magnétique terrestre).* Note (*) de MM. **Karl Rawer** et **Charley Taïeb**, présentée par M. Louis de Broglie.

Soient $h'_s(f)$ un profil virtuel quand on ne tient pas compte du champ magnétique terrestre et $h'_a(f)$ quand on en tient compte. Soient μ'_a et μ'_s les indices de réfraction de groupe avec et sans champ magnétique. En utilisant les notations de notre Note antérieure [1] nous pouvons écrire

$$h'_s(f) = \int_0^{z_r} \mu'_s(z, f)\, dz + h_0 \quad \text{et} \quad h'_a(f) = \int_0^{z_r} \mu'_a(z, f)\, dz + h_0,$$

$$\mu'_s(z, f) = \frac{1}{\sqrt{1 - X}}, \quad \text{avec} \quad X = \frac{f_0^2}{f^2}.$$

On peut remplacer la variable z sous le signe somme par X en utilisant le profil réel donné par

$$z = z_0\left[1 - \sqrt{1 - \frac{f_0^2}{f_c^2}}\right] + h_0,$$

ce qui donne

$$h'_s(f) = z_0 \frac{f^2}{2f_c^2} \int_0^1 \frac{dX}{\sqrt{(1 - X)\left(1 - X\frac{f^2}{f_c^2}\right)}} + h_0.$$

Dans le changement de variable, $X = 1$ correspond à la hauteur de réflexion z_r puisque $f_0(z_r) = f$.

On a aussi

$$h'_a(f) = z_0 \frac{f^2}{2f_c^2} \int_0^1 \frac{\mu'_a\, dX}{\sqrt{(1 - X)\frac{f^2}{f_c^2}}} + h_0.$$

Nous pouvons exprimer la correction de champ magnétique en écrivant

$$h'_a(f) - h'_s(f) = z_0 \frac{f^2}{2f_c^2} \int_0^1 \left[\frac{\mu'_a}{\sqrt{1 - X\frac{f^2}{f_c^2}}} - \frac{1}{\sqrt{(1 - X)\left(1 - X\frac{f^2}{f_c^2}\right)}}\right] dX.$$

Si l'on pose $f/f_c = a$ et si l'on fait le changement de variable $X = \sin^2\varphi$, on a

$$h'_a - h'_s = z_0 a^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin\varphi}{\sqrt{1 - a^2\sin^2\varphi}} (\mu'_a \cos\varphi - 1)\, d\varphi.$$

Posons

$$\Delta = a^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin\varphi}{\sqrt{1 - a^2\sin^2\varphi}} (\mu'_a \cos\varphi - 1)\, d\varphi,$$

où $\mu'_a \cos\varphi$ est donné par des tables [2]. Δ est fonction de f et f_c.

Donc, en tenant compte du champ magnétique, le profil virtuel s'écrit

$$(1) \qquad h'_a(f) = \frac{z_0}{2}\frac{f}{f_c}\,\mathrm{Log}\left(\frac{f_c+f}{f_c-f}\right) + z_0\,\Delta(f_c, f) + h_0.$$

On écrit comme dans notre Note antérieure ([1]) que le profil virtuel et la courbe de transmission sont tangentes et qu'elles ont un point commun. On obtient les deux expressions analogues à (9) et (10) de ([1])

$$(2) \qquad \frac{(\mathrm{M}-u)\left[b_2u^3 - h_0(\mathrm{M}-u)\,u^2 - b_1\mathrm{M}^2(\mathrm{M}-u)\right]}{b_2\mathrm{M}u^3 + 2b_1\mathrm{M}^2(\mathrm{M}-u)^2} = \frac{\mathrm{Log}\left(\dfrac{1+u}{1-u}\right) + \dfrac{2}{u}\Delta(u, f_c)}{\mathrm{Log}\left(\dfrac{1+u}{1-u}\right) + \dfrac{2u}{1-u^2} + \dfrac{2\,\partial\Delta(u, f_c)}{\partial u}},$$

$$(3) \qquad z_0 = \frac{4b_1\dfrac{\mathrm{M}^2}{u^3} + 2b_2\dfrac{\mathrm{M}}{(\mathrm{M}-u)^2}}{\mathrm{Log}\left(\dfrac{1+u}{1-u}\right) + \dfrac{2u}{1-u^2} + \dfrac{2\,\partial\Delta(u, f_c)}{\partial u}},$$

On voit que le premier membre de (2) n'est autre que K (u) dont le réseau de courbes aura déjà été tracé ([1]).

Le deuxième membre de (2) qu'on désignera par $\mathrm{L}_1(u)$ sera un réseau de courbes pour différentes valeurs de f_c. Il faut aussi construire un réseau de courbes $z_0(u)$ pour les deux paramètres M et f_c d'après (3).

Le même procédé, décrit dans notre Note antérieure ([1]), est appliqué à la solution de notre problème.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

([1]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 576.

([2]) W. Becker, *Archiv. Elektr. Ubertr.*, 11, 1957, p. 166-172.

GRAVIMÉTRIE. — *Anomalies de la pesanteur et profil de la calotte glaciaire antarctique en Terre Adélie.* Note (*) de M. **Gaston Rouillon**, présentée par M. André Danjon.

Les valeurs de la pesanteur sur la calotte glaciaire antarctique ont été déterminées en 128 stations sur un parcours sensiblement méridien de 520 km au Sud de la base française Dumont d'Urville en Terre Adélie. Le calcul des anomalies de Bouguer, permis par 28 sondages séismiques, révèle un certain déficit de masse pour cette région, et fournit un profil détaillé de la calotte glaciaire que confirment les anomalies à l'air libre. Ce profil fait apparaître l'influence exercée sur l'écoulement de la glace par les accidents du socle sous-jacent.

Au cours de la troisième expédition antarctique française de l'Année Géophysique Internationale, nous avons effectué sur la calotte glaciaire continentale depuis la côte de Terre Adélie une série de mesures gravimétriques sur un trajet de 520 km passant par la station Charcot d'orientation générale sensiblement Nord-Sud, entre les longitudes 139° et 140° E, entre les latitudes 66°41′ et 71°08′ S.

Entre le 7 novembre 1958 et le 22 janvier 1959, 128 stations ont été occupées, soit une en moyenne tous les 4 km, aux balises glaciologiques implantées pour la plupart par les expéditions précédentes et numérotées de 1 à 61, ainsi qu'en certains points intermédiaires dénommés A, *bis* ou *ter*, et choisis d'après la configuration du terrain. Le retour s'est effectué par le même itinéraire que l'aller avec 70 fermetures.

Ces mesures ont été faites avec un gravimètre Worden n° 332 non thermostaté, modèle géodésique, mais en utilisant exclusivement le petit cadran. L'appareil était transporté à l'extérieur d'un véhicule chenillé pour échapper aux fortes variations de la température intérieure.

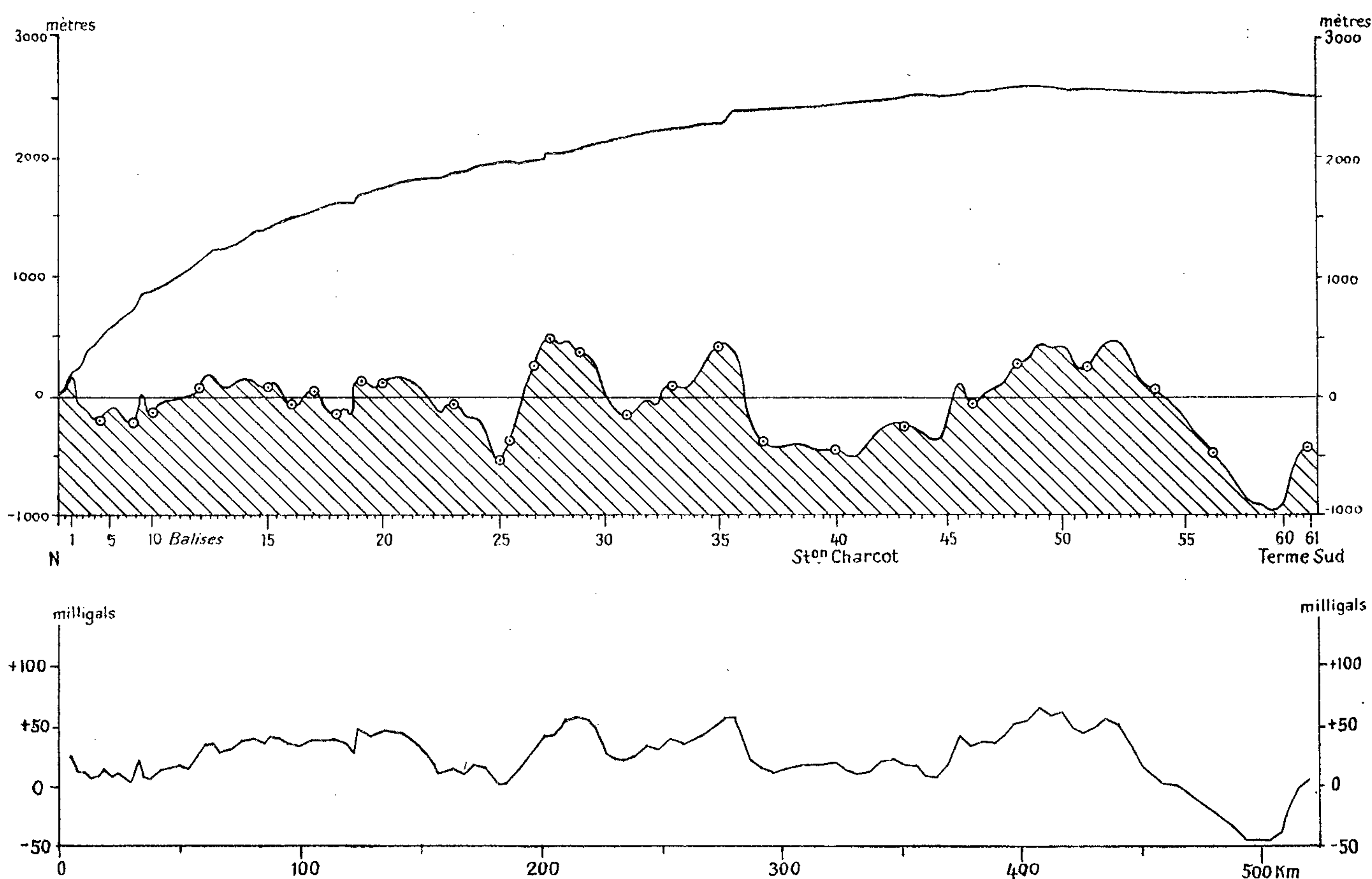
Les lectures ont été corrigées de l'effet luni-solaire entre la côte et la station Charcot (69°22′,5 S-139°01′ E), mais non corrigées au-delà de ce point en raison de la faible amplitude des variations de cette influence et de la courte durée de chaque liaison (quelques heures). Les valeurs de g ont été déterminées de proche en proche, depuis la station fondamentale de Terre Adélie (982 401,5 mgal) sur le pilier des mesures magnétiques absolues de la base Dumont d'Urville ([1]). Les lectures effectuées aux arrêts ont permis de déterminer la dérive pendant ces périodes.

Entre la côte et la station Charcot, les mesures aller et retour ont subi une correction de dérive par interpolation des dérives aux arrêts. Pour une durée totale des liaisons aller et retour de 231 h 45 m, le total des fermetures segment par segment est de 5,6 mgal. L'examen des fermetures de chaque segment, très régulières sur tout le parcours, permet d'affirmer que la valeur de g à la station Charcot (981 850,6 mgal) est connue à mieux que 1 mgal près.

Au Sud de Charcot, il n'a pas été fait de correction de dérive. Pour une durée totale des liaisons de 98 h 15 m, le total des fermetures s'élève à 5,7 mgal, ce qui correspond à une dérive moyenne de + 0,0584 mgal/h. La comparaison des fermetures, également très régulières quoique plus importantes sur ce parcours, permet de considérer que la valeur de *g* à Terme Sud (981 903,3 mgal) est connue avec une précision de 1 mgal.

Le coefficient d'étalonnage utilisé a été obtenu de la même manière que pour les mesures dans l'archipel de Pointe Géologie [1].

Des déterminations astronomiques ont été faites pour cinq stations (B 10, 26, 40, 57, 61). Les autres positions ont été obtenues par inter-



polation en fonction des distances indiquées par les compteurs kilométriques des véhicules. Les altitudes adoptées résultent de plusieurs nivellements barométriques basés sur l'altitude de la station Charcot [2] : 2 403 ± 10 m.

Des sondages séismiques ont été exécutés par M. B. Imbert au cours de l'expédition précédente (octobre 1957-janvier 1958) en 27 de ces stations assez régulièrement réparties [3]. D'autre part, une expédition glaciologique américaine comprenant un participant français, M. C. Lorius, a effectué un sondage en décembre 1959 au point B 61 ou Terme Sud (71°07',8 S-139°12' E). Ces 28 sondages fournissent l'épaisseur de la calotte glaciaire et le niveau du socle en chaque point.

Pour chacun d'eux, il a donc été possible de calculer l'anomalie de Bouguer, en effectuant la réduction au niveau 0, en éliminant ensuite l'influence de la couche de glace de densité 0,92, puis l'influence du socle

de densité choisie 2,72 [4] par une correction négative ou positive selon que celui-ci est situé au-dessus ou au-dessous du niveau o.

Ces anomalies se raccordent parfaitement avec les valeurs trouvées dans l'archipel de Pointe Géologie [1] : à B 3 à 10 km de la côte + 3,9 mgal. Elles augmentent négativement vers l'intérieur, atteignant — 71 mgal près de B 28, — 94 mgal à B 54, — 64 mgal à Terme Sud. Leur moyenne s'établit à — 45 mgal.

Ces anomalies ont été interpolées pour chaque station gravimétrique. En les éliminant, il a été possible de calculer pour chacun de ces points le niveau du socle et l'épaisseur de glace par la méthode de J. Martin [5], en adoptant successivement comme point de référence la première station séismique de chaque segment compris entre deux sondages. La figure ci-jointe montre dans sa partie supérieure le profil de la calotte glaciaire obtenu par cette méthode. Les 28 stations séismiques sont représentées par un point cerclé sur le socle.

L'anomalie à l'air libre a été calculée pour chaque station gravimétrique. Ces anomalies varient entre + 59 mgal à B 49 et — 48 mgal à B 58 *bis*, leur moyenne étant de + 21 mgal environ. Elles ont été reportées à la précision du milligal sur un graphique tracé au-dessous du profil. Une grande analogie apparaît entre ce tracé et le profil du socle. Elle peut s'expliquer par le fait que, à la distance correspondant à l'épaisseur de glace, les variations de la pesanteur en surface résultent beaucoup plus des accidents du socle que des influences internes de l'écorce terrestre.

Un tracé du profil à grande échelle fait apparaître l'influence exercée sur l'écoulement de la calotte glaciaire par les accidents du socle.

Le point le plus élevé de la surface formant dôme (B 49) correspond au dernier sommet d'un important massif sous-jacent. D'autre part, alors qu'entre ce point et la station B 10 située près de la bordure la pente moyenne de la surface est de 4,55 ‰, les ressauts prononcés du socle se traduisent en surface par un accroissement brusque de la pente sur une courte distance, et parfois par des fissures du névé :

Entre	B 12	et B 12 A,	pente de	20 ‰	environ;
»	B 18 *ter*	et B 19,	»	34 ‰	»
»	B 27 *bis*	et B 27 *ter*,	»	29 ‰	»
»	B 35 *bis*	et B 35 *ter*,	»	20 ‰	»
»	B 45	et B 45 *bis*,	»	15 ‰	»

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) G. Rouillon, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 570.

(2) *La Météorologie*, janvier, mars 1960. p, 185 et 193.

(3) B. Imbert, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 576.

(4) P. Stahl, *Liaison gravimétrique France-Terre Adélie*, Ex. Pol. Fr., Paris, 1958, p. 259.

(5) J. Martin, *Campagne préparatoire au Groenland* 1948, Rapp. prélimin. des Ex. Pol. Fr., n° 5, Paris, 1949-1954, p. 34.

PÉTROGRAPHIE. — *Développement diagénétique des chlorites de la minette lorraine.* Note (*) de M. **Louis Bubenicek**, transmise par M. Marcel Roubault.

La constance de la structure en stratification entrecroisée ainsi que l'observation de passages latéraux intervenant dans la même unité stratigraphique entre les minerais bruns (limonitiques) et les minerais verts (chloriteux) conduisent à admettre un développement diagénétique des chlorites.

L'examen des types pétrographiques que présentent les horizons minéralisés ou « couches » de la formation ferrifère aalénienne de Lorraine, montre qu'à côté des minerais bruns ou rouges, il existe des minerais de coloration verte. Très fréquemment, on observe des passages latéraux entre ces deux types de minerais à l'intérieur d'une même couche stratigraphiquement repérée. Bien que dans l'ensemble chaque formation ferrifère présente une teinte dominante, le repérage classique des « couches » par leur couleur n'a aucune valeur stratigraphique.

L'étude des minerais bruns ou rouges (oxydés) [1] a permis d'esquisser leur genèse. On peut la diviser en deux phases essentielles :

1° Sédimentation détritique des oolithes et des autres éléments clastiques en stratification entrecroisée;

2° Concrétionnement diagénétique du carbonate de calcium [2].

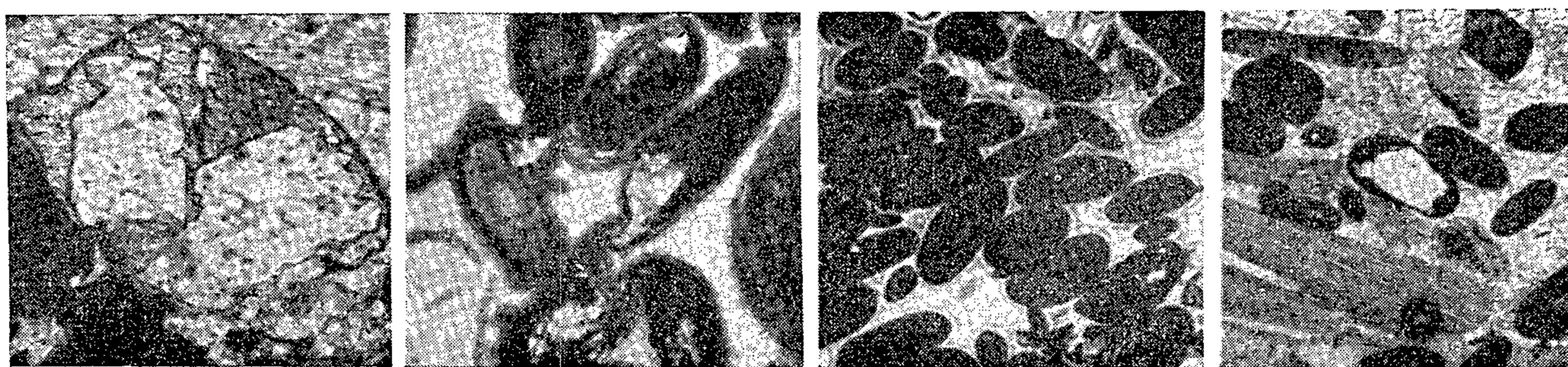


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Évolution diagénétique du minerai brun en minerai vert (*voir* texte).
L. N. : × 50, × 50, × 75, × 100, respectivement.

La permanence des structures et des textures des éléments détritiques dans les minerais verts (chloriteux) et dans les minerais bruns, conduit à leur assigner un même mode de sédimentation.

L'existence de passages latéraux graduels et diffus à l'intérieur d'une même strate confirme cette manière de voir et permet d'observer la nature et la variation de la composition minéralogique. Ces passages latéraux peuvent être très brusques et de l'ordre d'une dizaine de mètres (concession de Tressange, couche grise, quartier Nord-Est); ils peuvent être aussi très étendus : plus d'une centaine de mètres (concession de Joudreville, couche grise, galerie de Bouligny).

Brusques ou étendus, ils sont toujours graduels et apparemment indépendants des structures syngénétiques : ainsi à Tressange, le passage latéral très rapide traverse indifféremment les paquets de laminae entrecroisés.

Dans le détail, l'évolution du minerai brun au minerai vert présente les étapes suivantes :

a. Le minerai brun : les oolithes limonitiques associées aux autres éléments détritiques (quartz et débris de coquilles) sont cimentées soit par de la limonite fine résiduelle, soit par de la calcite de recristallisation dans les concrétions (*fig.* 1). [2]

b. Le minerai gris vert : les mêmes éléments détritiques sont cimentés de manière pelliculaire par des chlorites (*fig.* 2). Celles-ci forment un film à organisation radiaire par rapport au centre du grain détritique, et plus particulièrement des oolithes.

Ce type de ciment ménage des pores emplis de calcite en texture mosaïque. Dans ce type de minerai, on observe souvent de belles figures de corrosion des grains détritiques quartzeux ou calcaires par la sidérose. Signalée pour la première fois par Cayeux [3], l'association quartz-sidérose ne laisse que peu de doute quant au sens de la transformation : la figure 4 montre des contours arrondis semblables à ceux des quartz détritiques de la minette (cliché M. Deudon), tandis que les deux plages quartzeuses de l'association ont une même orientation (extinction commune).

c. Le minerai vert : les oolithes présentent cette fois tous les intermédiaires entre l'oolithe limonitique dont certaines enveloppes sont chloriteuses, et l'oolithe complètement chloriteuse. Ces oolithes chloriteuses sont très généralement déformées, aplaties (*fig.* 3). La cimentation est poro-pelliculaire : le film de chlorite claire à structure radiaire, enveloppe toujours les oolithes quel que soit leur état de transformation et ménage des pores emplis de carbonate : calcite ou plus généralement sidérose.

Remarque. — Le développement de la sidérose débute dès le stade du minerai gris vert; dans le minerai vert les oolithes mixtes ou entièrement chloriteuses sont parfois partiellement pseudomorphosées en sidérose.

Ces faits montrent, entre autres phénomènes, une évolution parallèle de la nature minéralogique des oolithes et de leur ciment.

En tout état de cause, la chloritisation affecte les minerais oxydés, bruns ou rouges, en modifiant les caractères syngénétiques, voire diagénétiques précoces de ces minerais : ainsi les concrétions calcaires résistent bien à la chloritisation; elles sont néanmoins presque totalement transformées dans les minerais verts.

Du point de vue chimique, cette transformation laisse invariants les éléments majeurs du minerai : fer total, alumine, silice. Elle correspond à un départ de chaux, et à un apport de magnésie. Enfin et surtout elle souligne l'apparition d'une réduction. Le dépouillement statistique de plusieurs centaines d'analyses chimiques en cours de réalisation, montre

déjà (1) une corrélation positive très nette entre la teneur en fer ferreux et en magnésie. Dès maintenant, il est possible d'attirer l'attention sur ce comportement géochimique particulier du magnésium qui se fixe en partie dans les silicates authigènes (diagénétiques).

(*) Séance du 25 juillet 1960.
(1) L. BUBENICEK, *Comptes rendus*, 249, 195p. 9, 1371.
(2) L. BUBENICEK, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 153.
(3) L. CAYEUX, *Les minerais de fer oolithiques de France, minerais de fer secondaires*, II, 1922, Imprimerie Nationale, Paris.

BOTANIQUE. — *Une* Ulva *nouvelle,* Ulva elegans : *description et observations biologiques.* Note de Mme **Paulette Gayral**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Description d'une *Ulva* nouvelle qui produit des spores et des gamètes. Les gamètes peuvent se développer parthénogénétiquement. Des fécondations ont été observées avec des zoïdes biflagellés d'*Ulva fasciata.* Des figures de fécondation ont été observées une fois à partir de zoïdes issus d'un seul thalle.

Notre élève G. Harmelin, au cours de plongées dans l'oued Bou Regreg à Rabat, à quelques centaines de mètres en amont de l'embouchure, a pu ramener au laboratoire, à diverses époques de l'année, de très beaux échantillons d'une *Ulva* que nous rapportons à une nouvelle espèce *Ulva elegans.* Les thalles se développent sur des chaînes qui relient une bouée au fond du lit de l'oued et se trouvent toujours à quelque profondeur, 1 m environ.

Description. — Les thalles, minces, de consistance molle, doux au toucher, de teinte vert vif, ont en moyenne 30-40 cm de longueur, mais les plus beaux échantillons récoltés atteignent 80 cm et 1 m. Leur aspect fascié nous a fait penser, lors des premières récoltes, qu'il s'agissait d'une forme d'*Ulva fasciata,* espèce qui existe, bien caractérisée, à Rabat sur un promontoire rocheux situé juste à l'extrémité de la rive gauche de l'oued. En fait, une étude plus attentive, tant de la morphologie que de la structure cytologique et de la reproduction, nous a permis de reconnaître que cette algue est différente d'*Ulva fasciata* et s'en distingue aisément. En effet, à la partie fixatrice étroite fait suite rapidement une partie élargie qui se lobe pour constituer des rubans irréguliers plus ou moins longs et plus ou moins larges selon la taille de l'échantillon. Dans les thalles moyens ces rubans peuvent avoir 3-5 cm de largeur; ils se lobent à leur tour et émettent très irrégulièrement des diverticules plus ou moins développés de telle manière que les bords des rubans sont sinueux, avec de larges indentations; leur largeur varie avec le niveau considéré, toutefois en règle générale, ils s'amincissent dans les parties distales, mais le plus souvent présentent un apex arrondi. Ces caractères différencient bien cette algue d'*Ulva fasciata* qui est plus épaisse, plus rigide, et dont les lanières plus étroites à bords sensiblement parallèles sont atténuées aux extrémités qui se terminent en apex généralement assez aigus. En outre, la partie basale d'*Ulva fasciata* est toujours épaisse, souvent frisée et coriace, caractère qu'on ne trouve pas dans *Ulva elegans.*

Examinées à plat, les cellules polygonales arrondies atteignent 20-25 μ dans leur plus grande dimension et 12-15 μ dans la plus petite. Elles ont un plaste en forme de coupe largement ouverte sur lequel se trouvent un nombre élevé de pyrénoïdes : fréquemment 2 ou 3, plus rarement 4 et

même 5. En coupe transversale, l'épaisseur du thalle varie de 70 à 80 μ et les cellules se présentent avec une forme quadratique ou un peu plus haute que large; elles ont de 25 à 30 μ de hauteur. Par ces caractères microscopiques cette algue s'éloigne d'*Ulva fasciata*, car ses cellules sont nettement plus grandes; l'épaisseur du thalle est moindre, et l'aspect en coupe transversale est assez notablement différent; en effet, *Ulva fasciata* présente des cellules plus hautes que larges (2-3 fois) dont les cadres membranaires sont nettement visibles avec une réfringence accusée qu'on ne remarque pas dans cette espèce.

Reproduction. — Cette algue produit des zoospores et des gamètes. Les zoospores sont grosses; elles ont 12-14 μ de longueur et 5-6 μ de largeur. Elles présentent 4 flagelles apicaux qui ont à peu près la longueur de la cellule, un stigma bien visible. Elles ont un phototactisme plutôt négatif, mais celui-ci est assez difficile à déterminer en raison d'une faible mobilité qui les fait se fixer presque immédiatement lors de l'émission.

D'autres thalles ont donné des gamètes biflagellés à phototactisme positif, plus petits que les spores mais de dimensions très variables; en effet, dans la production d'un même pied, nous avons observé des zoïdes dont la longueur variait entre 7 et 14 μ et la largeur entre 3 et 5 μ. Ils présentent tous un stigma latéral bien visible.

A partir de zoospores que nous avons recueillies et mises en culture, nous avons pu suivre le développement; après fixation et augmentation de volume, la zoospore émet un rhizoïde. Une première division transversale détermine la formation d'une cellule rhizoïdale et d'une cellule apicale; par des cloisonnements transversaux, cette dernière se transforme en un axe monosiphoné, puis en un tube par formation de cloisons longitudinales dans les cellules. Les cellules basales du tube émettent alors des rhizoïdes secondaires qui constituent une touffe à la base de la plantule. Assez rapidement le tube se transforme en un cylindre plein qui s'aplatit bientôt en lame distromatique. Autrement dit, le développement suit les étapes classiques réalisées chez différentes *Ulva* comme *Ulva lactuca* par exemple.

Les plantes G_1 obtenues par développement de zoospores provenant d'un thalle ont atteint actuellement en culture quelques centimètres et ont produit à leur tour, 3 mois plus tard, des zoïdes à deux flagelles à phototactisme positif, ce qui semble bien indiquer une alternance de générations dans cette espèce. Ces zoïdes recueillis sur lame de verre et placés dans les conditions habituelles de nos cultures ne se sont pas développés; il faut penser qu'ils provenaient alors d'un seul thalle et qu'en absence de fécondation ils n'ont pas pu se développer. Toutefois de nouveaux lots de zoïdes recueillis ultérieurement dans le récipient où est placée la lame portant la génération G_1 ont tantôt donné des thalles G_2, tantôt n'ont rien produit. Il semble alors que les zoïdes biflagellés puissent parfois se développer parthénogénétiquement, ce que confirme l'obtention, à partir de

zoïdes de cette sorte produits par un seul thalle directement récolté dans la nature, d'une génération G_1 que nous avons actuellement en culture.

Faute d'avoir eu dans les récoltes un nombre suffisant de gamétophytes en état d'émission simultanée de leurs zoïdes, nous n'avons pu opérer de croisements, et nous n'avons, par suite, pas observé les fécondations qui doivent normalement se produire chez une espèce où existent sporophytes et gamétophytes.

Toutefois, deux observations méritent d'être mentionnées sans qu'il soit possible, dans le cadre de cet article, de les commenter en détail :

a. Le mélange de zoïdes à deux flagelles d'un thalle d'*Ulva elegans* typique et d'un thalle d'*Ulva fasciata* récolté dans la même station le 7 janvier 1960 a donné lieu à des fécondations anisogames, alors qu'observés isolément, les zoïdes de l'un ou l'autre des thalles ne présentaient aucune fécondation. Dans les couples, il était possible de reconnaître les zoïdes appartenant à chacune des espèces en raison du caractère légèrement plus renflé des gamètes d'*Ulva fasciata.*

On sait que l'interstérilité est un critère absolu pour la séparation de deux espèces, mais nous pensons avec P. Dangeard [1] que la réciproque n'est probablement pas vraie et que des espèces bien caractérisées peuvent donner lieu à hybridation. Cette observation que nous pensons d'autant plus intéressante qu'*Ulva fasciata* est réputée ne jamais donner lieu à fécondations, ne peut donc infirmer la distinction que nous faisons de l'espèce *Ulva elegans.*

b. A partir de zoïdes biflagellés issus d'un seul thalle, nous avons obtenu une seule fois des fécondations dans les conditions suivantes : le thalle isolé dans un récipient rempli d'eau de mer, après quelques heures, a émis un abondant nuage vert qui restait homogène sans manifester aucun phototactisme. Or, des gouttes de cette suspension examinées au microscope ont montré des couples de zoïdes copulant entre eux suivant le mode habituel par rapprochement des régions antérieures disposées latéralement ou dans le prolongement l'une de l'autre.

Nous donnons d'*Ulva elegans* la diagnose suivante :

Thallus, viridi ardenti, dulci tactu, stipite brevi, se dilatans in lamina, divisus irregulariter in lobis, figurat fascias cujus margo habet latas undas cujusque apices rotundi sunt. Cellulis rotundatis, quadratis vel paulum altioribus quam latioribus, chromatophora parietale multos pyrenoides includente.

Thallus adulto 30-40-80 cm *alto. Circiter* 60-80 μ *crasso. Cellulis* (20-25) μ × (12-15) μ. *Zoosporis piriformibus* (12-14) μ × (5-6) μ. *Zoogametis* 2-*ciliatis* (7-14) μ × (3-5) μ.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) P. DANGEARD, *Le Botaniste*, 42, 1958, p. 5-63.

(Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Rabat.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques substances de croissance (dérivés indoliques) contenues dans le lait de Maïs immature.* Note (*) de M. **Claude Grenot**, présentée par M. Raoul Combes.

L'étude des fractions chromatographiques du lait de Maïs immature a permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs substances de croissance actives, autres que l'acide β-indole-acétique.

De nombreux albumens au stade laiteux, sont riches en substances mitogénétiques. Des travaux effectués par Beauchesne ([1]), sur un extrait laiteux de Maïs immature, ont permis de mettre en évidence trois groupes différents de substances de croissance : l'un d'eux contiendrait des auxines ou des substances auxinomimétiques. Ceci nous a conduit à rechercher par d'autres méthodes d'extraction et de fractionnement chromatographiques la nature de ces composés indoliques et à éprouver leur activité ([2]). L'essai biologique utilisé a été le test d'élongation rectiligne des mésocotyles d'Avoine ([3]), qui s'est révélé plus sensible que celui des coléoptiles d'Avoine.

Les analyses ont porté sur un extrait de grains laiteux de Maïs Wisconsin 240, récolté en 1958 et conservé dans l'éthanol à 50 % et à l'abri de la lumière (j'ai vérifié sur des épis de Maïs ébouillantés frais, que ce mode de conservation n'altérait pas les résultats). Les expériences rapportées ici ont été faites à partir de l'extrait évaporé à sec et repris par le méthanol. Ce mode d'extraction directe s'est révélé plus efficace que celui par l'acétate d'éthyle sur l'extrait aqueux, suivi d'une séparation en fraction neutre et fraction acide par le bicarbonate de sodium ([4]). En effet, les essais biologiques effectués sur les fractions acide et neutre obtenues par cette méthode, ont montré que la séparation était imparfaite.

SUBSTANCES ETUDIEES 5γ pour 0,01 ml. de solution		Tryptophane	I.A.A.	I.B.A.	I.A.N.	I.A.E.
REACT. COLOR.	Salkowski (Gordon Weber) avec ordre d'apparition	jaune-crème (5)	rose-vif (1)	crème-clair (2)	bleu-violet (4)	violet-clair (3)
	Ehrlich	violet-rose	mauve	bleu-violet	rose-violet	bleu-gris
Rf. DANS DIVERS SOLVANTS	Hexane-chloroforme-eau	0	0	0	0,37-0,46	0,77-0,86
	Isopropanol-ammoniaque-eau	0,23-0,30	0,35-0,45	0,45-0,52	0,75-0,80	0,80-0,85
	Isobutanol-méthanol-eau	0,11-0,15	0,15-0,18	0,28-0,35	0,80-0,87	0,85-0,92
	Eau distillée	0,50-0,56	0,87-0,93	0,83-0,87	0,33-0,42	0,53-0,61

Tabl. I – Réactions colorées et Rf. dans divers solvants de différents composés indoliques.

Des chromatographies simples de l'extrait méthanolique dans trois solvants organiques différents, nous ont permis d'avoir une idée de l'activité de l'extrait et de repérer la position des diverses substances (*fig.* 1). Pour apporter plus de précision à ces déterminations, nous avons procédé à l'élution des zones actives de chromatogrammes développés dans l'iso-

butanol-méthanol-eau (80 : 5 : 15), puis à la rechromatographie de ces éluats (tableaux I, II, III et *fig.* 1). Il convient ici de noter l'intérêt de la rechromatographie dans l'eau qui nous a donné des résultats utiles, alors que la chromatographie directe dans l'eau n'est pas réalisable.

Les résultats consignés dans les tableaux et figure ci-après conduisent aux conclusions suivantes :

1° L'acide β-indole-acétique signalé correspond à la substance *b*.

2° En outre, on note la présence d'une substance *e* très active, possédant les caractéristiques chromatographiques de l'indole acétate d'éthyle dans

CHROMATOGRAPHIES SIMPLES					
Hexane-chloroforme-eau(75:15:10)	0				0,75-0,95
Isopropanol-ammoniaque-eau(80:10:10)	0,35-0,45	0,60-0,70			0,75-0,85
Isobutanol-méthanol-eau (80:5:15)	0,04-0,10	0,12-0,20	0,23-0,31	0,40-0,55	0,75-0,90
	a +	b	c	d	e
RECHROMATOGRAPHIE DES ZONES ACTIVES	I			II	III
	a +	b		d	e
Isobutanol-méthanol-eau	0,02-0,07	0,08-0,14		0,30-0,40	0,75-0,85
Isopropanol-ammoniaque-eau	0,60-0,67	0,35-0,42		0,30-0,40	0,75-0,85
Eau bidistillée	0,65-0,75	0,55-0,67		0,75-0,90	0,50-0,65

Tabl. II – Rf. dans divers solvants, des substances de croissance contenues dans le lait de maïs immature

Fractions		a +	b	c	d		e	
Lumière de Wood		++	+	++	+		+	
Réactions colorées	Erhlich	violet-gris	violet		violet-rose			
	Salkowski	violet	violet		rose-pale			
Activité biologique		actif			actif		actif	
Rf.		0	0,20	0,40	0,58	0,72	0,92	

Tabl. III – Caractéristiques des diverses fractions obtenues par chromatographie, de l'extrait méthanolique de lait de maïs, dans l'isopropanol-ammoniaque-eau

tous les solvants employés. Cependant nous n'avons obtenu aucune coloration caractéristique vraiment nette des composés indoliques. Il faudrait, ce que nous n'avons encore pu faire, comparer les propriétés de la substance *e* avec d'autres esters purs de l'acide β-indole-acétique, car une partie au moins de la substance *e* pourrait provenir de la recombinaison avec un des alcools d'extraction ou des solvants de chromatographie. Quoi qu'il en soit, cette substance *e* semble être un ester : lors de sa rechromatographie dans l'hexane-chloroforme-eau, à partir d'un chromatogramme développé dans l'isobutanol-méthanol-eau, nous avons noté une forte activité au point de départ de la tache, sur le test « mésocotyle », et une faible activité au niveau de l'ester pur utilisé comme témoin. Le fait que, seules les substances lipophiles se déplacent au cours de la chromatographie dans l'hexane-chloroforme-eau, alors que les substances à caractère acide ne migrent pas, nous fait hésiter entre deux hypothèses :

1. *e* pourrait s'hydrolyser en majeure partie au cours de la rechromatographie dans l'hexane-chloroforme-eau, libérant ainsi un acide.

2. *e* serait un mélange de deux substances, elles migreraient ensemble dans les solvants alcooliques et seraient séparées dans l'hexane-chloroforme-eau, l'une étant beaucoup plus active, à caractère acide, resterait à la tache de départ.

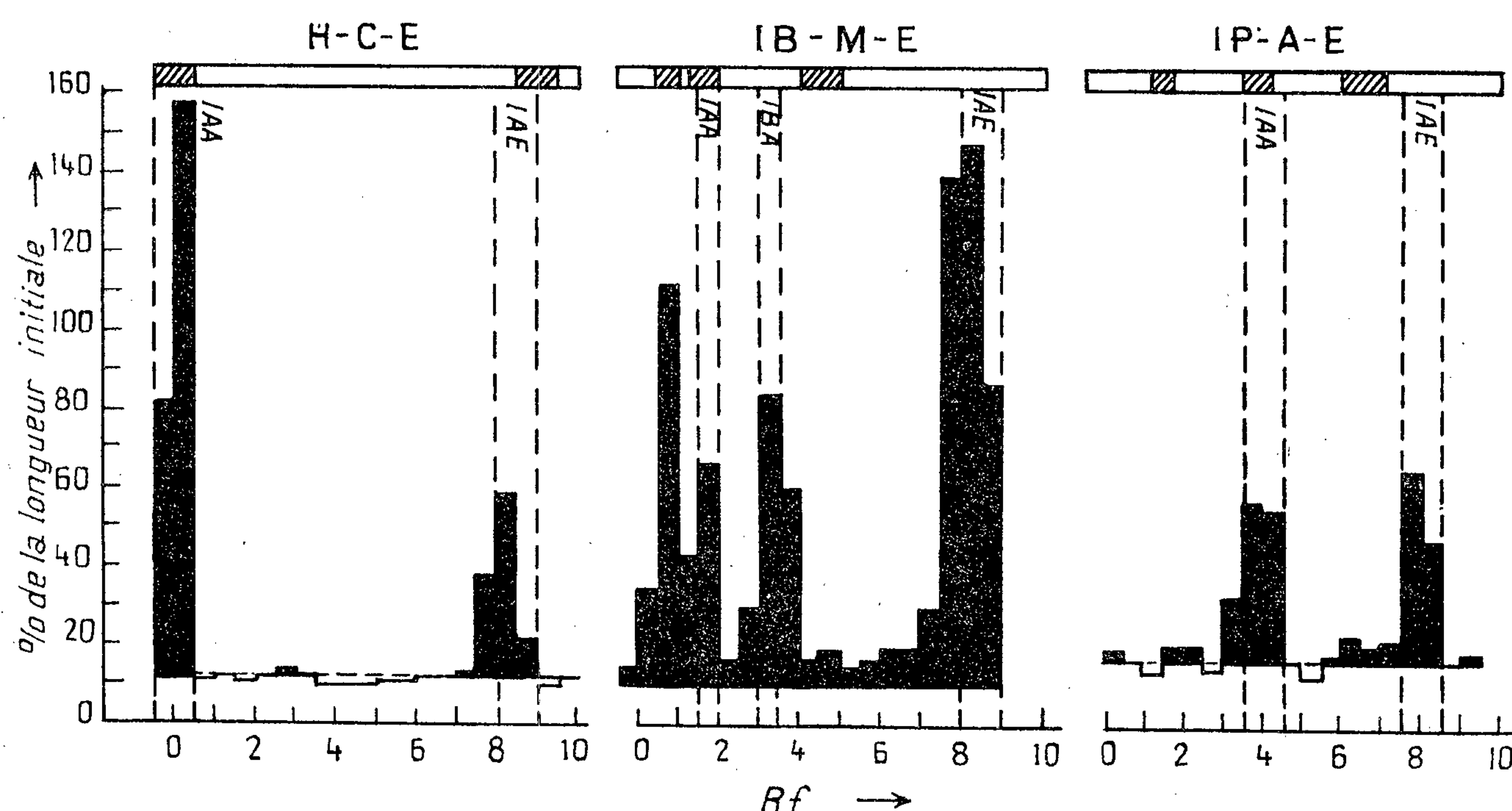


Fig. 1. — Réaction colorée et activité biologique des chromatogrammes de l'extrait méthanolique obtenus dans :

l'hexane-chloroforme-eau	(quantité déposée correspondant à	1/200 épis).
l'isobutanol-méthanol-eau	(» »	1/200 »).
l'isopropanol-ammoniaque-eau	(» »	1/100 »).

3. Nous avons mis en évidence deux autres substances actives appelées *a* et *d*, leur coloration caractéristique permet d'affirmer que ce sont des substances très voisines de l'acide β-indole-acétique, mais non identiques.

Aucune zone inhibitrice d'une valeur significative n'a été remarquée.

Ainsi, l'étude des fractions chromatographiques du lait de Maïs immature a permis de déceler l'existence de plusieurs substances indoliques actives, autres que l'acide β-indole-acétique et qui restent à identifier.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) G. Beauchesne, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 112.
(2) C. Grenot, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, octobre 1959.
(3) J. P. Nitsch et Mme C. Nitsch, *Plant Physiol.*, 31, 1956, p. 94.
(4) T. A. Bennet-Clark et N. P. Kefford, *Nature*, 171, 1953, p. 645.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les acides organiques de la Figue (fruit de* Ficus Carica). Note (*) de Mlle **Vinodini Vasudevan** et M. **Yves Coïc**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans la Figue, l'acide citrique est l'acide prépondérant. Parmi les variations des acides organiques pendant la maturation, nous soulignons la très forte baisse de la fraction acide quinique + acide shikimique.

Nous avons déterminé les acides organiques de la Figue pelée sur deux échantillons : l'un était composé de figues jugées mûres car elles étaient molles et très sucrées au goût; l'autre était constitué de figues qui tout en étant près de la maturité étaient encore fermes, moins sucrées et donc de goût plus acide.

La peau étant enlevée, la pulpe en morceaux était plongée dans l'alcool bouillant (titre final environ 80°). Les techniques de fixation, d'extraction des acides libres et salifiés, de purification, et d'analyse utilisées étaient celles décrites par L. Roux et Mme C. Lesaint (1). Elles permettent d'obtenir quantitativement les acides organiques stables, libres ou salifiés. Nous avons utilisé deux techniques de séparation chromatographique, sur gel de silice et sur résine Dowex 1 x 8 qui se complètent bien.

Figues.	Mat. sèche % de mat. fraîche.	Acides totaux en milliéquivalents % de mat. fraîche.	Acides totaux en milliéquivalents % de mat. fraîche.	Acides organiques en milliéquivalents % de mat. sèche.
Pas encore mûres.......	65	16,3	25,1	13,3
Mûres.................	66,5	13,8	20,4	10,2

Résultats. — On classe souvent les fruits de diverses espèces suivant l'acide principal qu'ils renferment : fruits à acide malique (pomme), fruits à acide tartrique (raisin), fruits à acide citrique (agrumes). Il est clair que la Figue est un fruit à acide citrique.

Évidemment, l'acide citrique est accompagné d'autres acides et en particulier certains acides du cycle de Krebs : acides malique, fumarique, succinique.

Mais il faut souligner que :

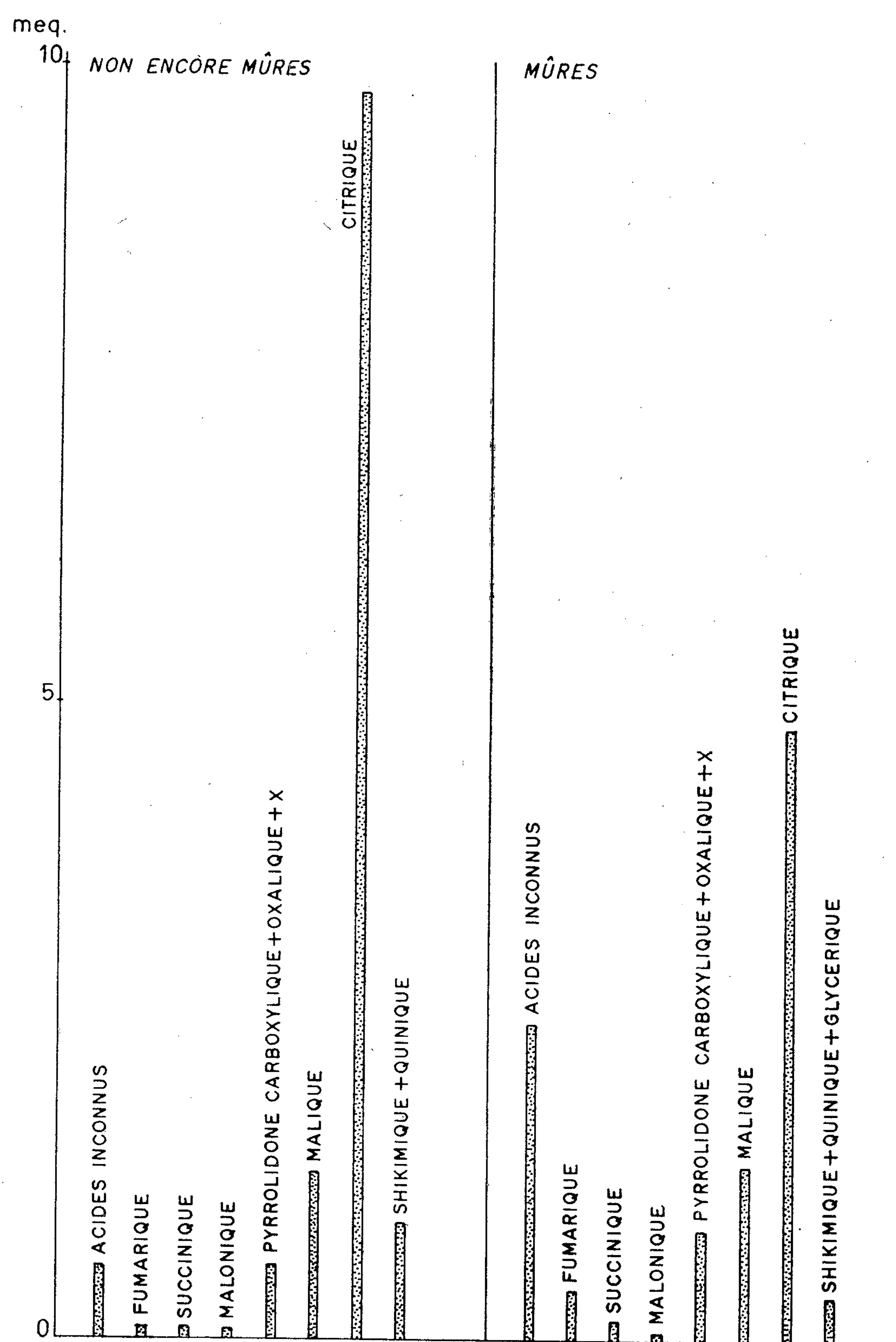
1° l'acide malonique, inhibiteur de la succinodéshydrogénase mais qui est cependant trouvé en quantité relativement grande dans beaucoup d'espèces et peut-être en plus grande quantité dans certains organes (2) est présent dans la Figue;

2° l'acide oxalique est trouvé en quantité assez grande;

3° les acides quinique et shikimique sont en quantité relativement forte.

Si l'on compare les figues mûres à celles non encore mûres, nous

constatons d'abord que la maturation est corrélative d'une baisse des acides organiques (libres et salifiés). Mais cette baisse n'est pas aussi forte qu'on pourrait le supposer d'après la dégustation, l'augmentation des sucres cachant l'acidité dans les figues mûres.



Acides organiques en milliéquivalents dans 100 g de pulpe fraîche.

Toutefois, l'acide citrique a baissé de moitié. La baisse de l'acide quinique + shikimique a été encore relativement plus forte, ce qui nous paraît intéressant en raison du rôle important qu'on attribue à l'acide shikimique et corps voisins dans la formation de composés aromatiques

chez les végétaux supérieurs (3). La baisse des acides quinique + shikimique est encore plus accentuée qu'elle ne paraît sur le graphique puisque, dans les figues mûres, de l'acide glycérique se mêle à ces acides, alors que l'acide glycérique est indécelable dans les figues non encore mûres.

L'acide malonique a un peu baissé. L'acide malique n'a pas varié sensiblement. Par contre tous les autres acides organiques ont une concentration accrue. L'augmentation est particulièrement forte pour les acides inconnus. Il est à souligner que non seulement les acides indéterminés ont augmenté mais surtout que d'autres acides sont apparus pendant la maturation : acides inconnus passant en tête sur colonne de silice; acides inconnus passant juste avant et après l'acide succinique sur cette même colonne. La chromatographie sur papier en double dimension ne nous a pas permis de les identifier. L'augmentation a aussi été nette pour l'acide succinique, fumarique et oxalique. La diminution de l'acide citrique et l'augmentation des acides succinique, fumarique et oxalique nous semblent en corrélation avec un métabolisme respiratoire actif lors de la maturation.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) L. Roux et Mme C. Lesaint, *Ann. Physiol. Vég. I. N. R. A.*, no 1, 1959, p. 83-91.

(2) Y. Coïc et Mme C. Lesaint, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 914.

(3) S. A. Brown et A. C. Neish, *Nature*, 175, 1955, p. 688.

(*Station Centrale de Physiologie végétale, I. N. R. A., Versailles.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Éricacées. Développement de l'embryon chez le* Ledum palustre *L.* Note de Mme **Marie Veillet-Bartoszewska**, présentée par M. René Souèges.

Comme les autres Éricacées dont l'embryogénie nous est connue, le *Ledum palustre* L. appartient au mégarchétype III de la série A' dans la deuxième période de la classification embryogénique. Cette similitude dans le mode de développement de l'embryon traduit une parenté profonde entre les différentes espèces de cette famille.

Le Lédon se distingue du Rhododendron par sa fleur dialypétale et actinomorphe : aussi classe-t-on ces deux genres dans deux tribus différentes. Cependant, tous les auteurs s'accordent pour les ranger dans la même sous-famille, car ce sont des Éricacées à tige ligneuse, à ovaire supère, à corolle caduque et dont le fruit est une capsule à déhiscence septicide. L'étude comparée du mode de formation de l'embryon chez ces deux plantes doit nous renseigner sur leur parenté profonde : connaissant déjà le type embryonomique du *Rhododendron ferrugineum* L. [1], nous avons entrepris l'étude du *Ledum palustre* L. [2].

La première division, transversale (*fig.* 1), sépare une cellule apicale, *ca*, d'une cellule basale, *cb*. Cette dernière ne donne naissance qu'à un très petit nombre d'éléments superposés qui forment la partie inférieure d'un long suspenseur filamenteux : le *Ledum* appartient donc à la *deuxième période* de la classification embryogénique. Les figures 2 et 3 montrent la formation d'une tétrade *première* linéaire en C_2 à partir du proembryon bicellulaire. Les deux cellules supérieures, *cc* et *cd*, de cette tétrade prennent, la première une cloison verticale, la deuxième une cloison transversale, pour former une tétrade *seconde* en A_2 (*fig.* 4 et 5).

La cellule inférieure, *ci*, de cette tétrade seconde se divise en deux éléments superposés, *n* et *n'* (*fig.* 6, 7 et 8). L'élément inférieur, *n'*, forme la partie supérieure du suspenseur; l'élément supérieur, *n*, donne naissance au primordium de la coiffe (*fig.* 8 à 24). Nous n'avons jamais rencontré, ici, une nouvelle division transversale de *n*, comme elle s'observe parfois chez le *Rhododendron ferrugineum* L. [1], où la moitié inférieure de cet étage peut contribuer à la formation du suspenseur.

La cellule intermédiaire, *m*, de la tétrade seconde donne naissance (*fig.* 8, 9, 11, 12) à deux, puis à quatre cellules circumaxiales (*fig.* 13 et 14). Des cloisons périclines (*fig.* 15 à 17) délimitent ensuite, dans ces éléments, vers l'extérieur, le dermatogène, et, vers l'intérieur, quatre cellules qui vont donner naissance aux initiales de l'écorce et à celles de la stèle de la racine. Ces dernières s'individualisent souvent par une cloison oblique en verre de montre (*fig.* 18, 20 et 22) telle que R. Souèges l'a décrite chez

le *Samolus Valerandi* ([3]). Elles peuvent aussi apparaître à la suite d'une division transversale (*fig.* 20) parfois précédée d'une division longitudinale (*fig.* 19). Ces divers modes de formation des initiales du sommet radiculaire ont pu être observés également ([1]) chez le *Rhododendron ferrugineum* L., le *Gaultheria Shallon* Pursch et l'*Erica Tetralix* L.; par contre,

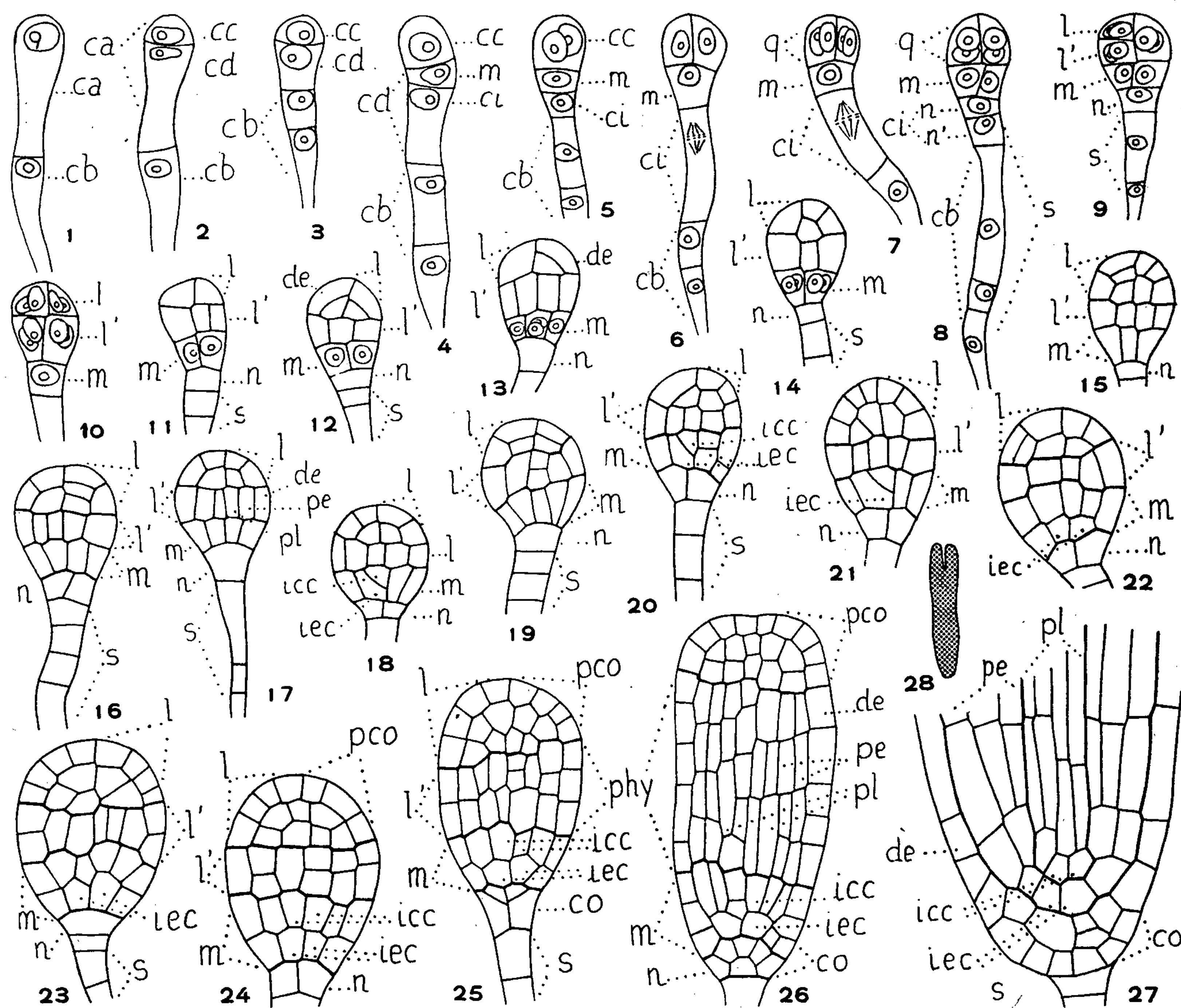


Fig. 1 à 28. — *Ledum palustre* L. Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *cc* et *cd*, cellules-filles de *ca*; *m* et *ci*, cellules-filles de *cd*; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *q*, quadrants, issus de *cc*; *l* et *l'*, octants supérieurs et inférieurs, issus de *q*; *pco*, partie cotylée *sensu lato*, engendrée par *l*; *phy*, partie hypocotylée, engendrée par *l'*; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *iec* et *icc*, initiales de l'écorce et de la stèle au sommet radiculaire *co*, coiffe; *s*, suspenseur. En 28, schéma de l'embryon dessiné en 27 (G × 370; 37 pour la figure 21).

la formation de cloisons obliques n'a pas été mise en évidence chez le *Vaccinium Myrtillus* L.

L'étage supérieur, *cc*, de la tétrade seconde donne naissance aux quadrants, *q* (*fig.* 7 et 8), puis à deux étages d'octants, *l* et *l'* (*fig.* 9 et 10). Les octants supérieurs, *l*, engendrent la région cotylée *sensu lato*, *pco* (*fig.* 10 à 26). Les octants inférieurs, *l'*, engendrent la partie hypocotylée, *phy*; dans cette région, les trois histogènes sont isolés très tôt, par des cloisons

périclines, alors que l'étage n'a encore, dans le sens horizontal, qu'une seule couche de cellules : c'est parfois le cas chez le *Rhododendron*, mais d'une façon semble-t-il moins générale.

Ce mode de développement est du même type que celui du *Rhododendron ferrugineum* L. : d'après la *disposition* de ses premiers blastomères en tétrade première linéaire, puis en tétrade seconde en A_2, le *Ledum*, comme le *Rhododendron*, vient se placer dans la série A′ de la deuxième période de la classification embryogénique de R. Souèges. L'étude approfondie des *destinées* des trois étages de la tétrade seconde conduit à rattacher cette espèce au mégarchétype III et à la classer dans la famille embryogénique dont le *Samolus Valerandi* L. est le chef de file (3).

Dans cette même case de la classification embryogénique, se groupent toutes les Éricacées dont le type embryonomique a déjà pu être déterminé (4) (1) : le *Pyrola rotundifolia* L., le *Rhododendron ferrugineum* L., le *Vaccinium Myrtillus* L., le *Gaultheria Shallon* Pursh, l'*Erica Tetralix* L. et, maintenant, le *Ledum palustre* L. Bien que ces espèces appartiennent à différentes tribus d'Éricacées, aux caractères distinctifs très nets, elles présentent une parfaite similitude dans le mode de formation de leurs embryons, ce qui indique une réelle parenté. Ainsi, au fur et à mesure de recherches qui demandent à être étendues à un nombre toujours croissant de ses représentants, nous voyons la famille des Éricacées affirmer son homogénéité au point de vue embryogénique.

(1) M. VEILLET-BARTOSZEWSKA, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1952; 246, 1958, p. 824; 248, 1959, p. 720; 250, 1960, p. 1711.

(2) M. le Docteur Sten Ahlner et M. le Docteur T. E. Hasselrot, du *Naturhistoriska Riksmuseet* de Stockholm, nous ont procuré en abondance et à tous les stades possibles de leur développement, les échantillons de *Ledum palustre* qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

(3) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 145.

(4) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 635.

(*Laboratoire de Botanique générale de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

CYTOCHIMIE. — *Séparation par électrophorèse des constituants d'une lignine native de* Populus canescens *Sm.* Note de M. **Jacques Desmet**, présentée par M. René Souèges.

L'électrophorèse sur papier d'une lignine native de *Populus canescens* Sm. permet la séparation de 14 constituants fluorescents. Certains sont naturellement colorés. Le test à la phloroglucine chlorhydrique révèle l'existence d'une substance à réaction positive, incolore, dépourvue de fluorescence. Aucune des fractions précédemment obtenues par précipitation fractionnée [1] n'est un produit pur.

Dans un travail antérieur, nous avons pu démontrer l'hétérogénéité de la lignine native de *Populus canescens* Sm. [1] et comparer les spectres d'absorption dans l'infrarouge des quatre fractions (A, B, C, D) isolées par précipitation fractionnée [2]. Ces fractions ne pouvaient être toutefois considérées comme des substances pures et l'obtention de constituants mieux définis semblait réclamer l'utilisation de méthodes nouvelles.

L'hétérogénéité de certaines lignines natives a pu être mise en évidence par W. J. Schubert et F. F. Nord [3] en utilisant l'électrophorèse en frontières. Nous avons préféré faire appel à l'électrophorèse en zones, sur papier, pour essayer de séparer les constituants de la lignine native étudiée. Voici les résultats :

1° La lignine native de *Populus canescens* Sm. se comporte comme une substance hétérogène. 14 constituants ont pu être détectés par l'examen en lumière de Wood. Ces constituants peuvent être repérés par leur position relative et leur fluorescence (observée en milieu alcalin et à l'état sec).

2° Quoique les positions d'équilibre ne soient pas atteintes, la plupart des constituants montrent déjà le caractère négatif de leur charge.

3° Certains de ces constituants possèdent une coloration naturelle (jaune ou brune).

4° La phloroglucine chlorhydrique colore en violet-rouge intense une zone étendue chevauchant plus ou moins des taches fluorescentes sans jamais avoir de limites communes avec celles-ci. Les constituants naturellement colorés ont leur teinte modifiée par le réactif : les jaunes sont rendus plus intenses et les bruns acquièrent une tonalité jaune orangée.

L'électrophorèse a été appliquée dans des mêmes conditions à des quantités identiques de chacune des fractions A, B, C et D, et les teneurs en chaque constituant ont été estimées; nous avons pu constater les faits suivants :

1° Aucune des quatre fractions n'est homogène; pour chacune d'elles, le nombre des constituants fluorescents varie entre 6 et 10.

2° Si certains constituants appartiennent en propre à une fraction déterminée (taches n°s 1, 5, 8, 12 pour D), les plus importants d'entre eux se retrouvent en proportions variables dans les quatre fractions (cas des constituants : n°s 9, 11, 13, 14). En particulier, la teneur de chacune des

fractions en constituant n° 13 (de teinte naturelle brune) décroît régulièrement de A à D. Le phénomène inverse s'observe pour le constituant n° 14

Coloration naturelle						Fluorescence					Coloration par la phloroglucine				
A	B	C	D		spot n°	A	B	C	D		A	B	C	D	
○○○○	○○○	○○	○	brun	13	▮	▮	▮	▮	brun	○○○○○	○○○○	○○	○	brun-orangé
⊘	⊘	⊘⊘	⊘⊘⊘⊘	jaune	14	▮	▮	▮	▮	jaune-vert	⊘	⊘	⊘⊘⊘	⊘⊘⊘⊘⊘	jaune
					10	▮	▮	▮		violet intense					
					11	▮	▮	▮	▮	violet					
		▽	○	brunâtre	9	▮	▮	▮	▮	violet-brun			▽	⊘	jaune-brun
					7	▮	▮	▮		jaune-orangé					
					4			▮	▮	bleu					
			▽	brun-jau.	8				▮	beige				⊘	jaune
			▽	jaune	5				▮	jaune vert				⊘	jaune
					12				▮	bleu					
					1				▮	vert-bleu					
					2			▮		vert					
					3		▮	▮	▮	vert					
					6				?	violet sombre					
					Phl_A						●				violet-rouge
					Phl_B							●●●			id.
					Phl_C								●●●●●		id.
					Phl_D									●	id.

(jaune). Ces faits concordent avec l'aspect coloré de chaque fraction (sèche ou en solution) (1). La séparation de chacun des constituants par la méthode de précipitation fractionnée que nous avons utilisée apparaît donc impossible, même si un fractionnement plus poussé était envisagé.

3° La double liaison C=C, que l'étude spectrographique dans l'infrarouge a révélé comme appartenant en propre à la fraction D, peut être un caractère attribuable à l'un des constituants particuliers à cette fraction (spots n°s 1, 5, 8 ou 12).

4° L'action de la phloroglucine chlorhydrique se manifeste par l'apparition de la teinte violet-rouge sur les électrophorégrammes de chacune des fractions. Toutefois, la surface de la zone colorée et l'intensité de la coloration varient beaucoup. Par ailleurs, la position de la zone positive au test différant suivant les fractions, nous avons désigné cette zone par un symbole particulier (Phl. A, Phl. B, Phl. C, Phl. D) suivant la fraction envisagée. Ces quatre zones (non fluorescentes), reportées grâce à leurs coordonnées sur l'électrophorégramme de la lignine native totale, se juxtaposent et coïncident pour cette lignine, avec la région continue positive à la phloroglucine.

5° La coloration violet-rouge ainsi obtenue n'est pas permanente. Maximale après 1 mn, l'intensité décroît progressivement tandis que la teinte vire vers des tons lie-de-vin. Ces modifications sont d'autant plus rapidement constatées que la quantité de substance positive au test est faible. Par contre, la modification des teintes des constituants colorés (n°s 5, 8, 9, 13, 14) est un phénomène plus durable. Il est donc possible de prévoir l'intensité de la réaction positive et les variations de coloration (en fonction du temps), de A, B, C ou D lorsque ces fractions se trouvent en solution. Ces déductions concordent avec les observations effectuées antérieurement [1].

Ces résultats sont résumés dans le tableau ci-joint; les variations de la teneur des fractions en chacun des constituants (désignés par un numéro ou un symbole) ont été indiquées après observation des électrophorégrammes en lumière blanche, en lumière de Wood et après action de la phloroglucine. Dans chaque rangée horizontale de cases correspondant à un constituant déterminé, la surface occupée par les cercles ou par le rectangle noir est représentative de la teneur estimée en ce constituant.

La nature chimique exacte de chacun des constituants reste à préciser. Dans ce but et afin de disposer de quantités suffisantes de substance, l'utilisation de l'électrophorèse en continu est envisagée.

(1) J. Desmet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3374.
(2) A. Robert et J. Desmet, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 430.
(3) W. J. Schubert et F. F. Nord, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 41, 1955, p. 122-127.

(Laboratoire de Botanique de l'École française de Papeterie, Grenoble.)

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence chez les vignes atteintes de dégénérescence infectieuse, d'un virus transmissible mécaniquement aux Chénopodes* (Chenopodium amaranticolor *et* C. quinoa). Note (*) de M. **André Vuittenez** [1], présentée par M. Maurice Lemoigne.

La parenté de la dégénérescence infectieuse de la Vigne avec les viroses du type « Ring spot » affectant un grand nombre de plantes herbacées ou d'arbustes et arbres fruitiers, apparaît probable depuis plusieurs années [2]. La *symptomatologie* déjà l'indique car les premiers symptômes foliaires qui apparaissent chez les plantes venant d'être infectées, sont précisément des décolorations translucides en « taches d'huile », souvent sinueuses (« line pattern ») ou en anneau (« ring spot »).

Le *mode de transmission naturel* rapproche aussi la dégénérescence infectieuse des maladies du type « ring spot » qui ne sont pas transmissibles par insectes piqueurs, mais qui s'étendent en taches dans les plantations par l'intermédiaire du sol contenant des anguillules vectrices du type « dagger nematodes » : ces espèces sont : *Xiphinema index* dans le cas de la dégénérescence infectieuse de la Vigne [4], *Xiphinema américanum* pour la mosaïque du « Yellow bud » du Pêcher [5], *Xiphinema diversicaudatum* dans le cas d'une maladie du Fraisier produite par le virus de Arabis mosaic [6], [7].

Pour que l'analogie entre la dégénérescence infectieuse de la Vigne et ces viroses soit complète, il ne restait plus qu'à obtenir sa transmission par voie mécanique à des plantes test herbacées adéquates, mais ces tentatives ne nous avaient donné que des résultats négatifs jusqu'à 1959 [3].

Ayant été informé fin 1959 que des résultats positifs venaient d'être obtenus en Grande Bretagne [8], [9] en inoculant mécaniquement un chénopode à l'aide de vignes provenant de Suisse romande, du Portugal et de Californie, nous avons repris des essais de transmission au printemps 1960 en utilisant comme plantes test *Chenopodium amaranticolor* [10], *Chenopodium quinoa* [10], *Nicotiana rustica* et *Nicotiana tabacum.*

Les inoculations mécaniques ont été faites par la méthode ordinaire de friction du feuillage des plantes test saupoudrées de carborundum; dans d'autres cas on a ajouté de la célite (Superfloss, John Mannville Ltd) comme abrasif directement dans le jus à inoculer.

Pour éviter la dénaturation du virus sous l'action combinée des tannins et de la forte acidité du suc des tissus de Vigne [3], les extraits de feuilles de vigne malade ont été préparés suivant l'une ou l'autre des méthodes suivantes :

1. *Addition de nicotine*, substance expérimentée déjà par Cornuet, Martin et Limasset lors de travaux sur la mosaïque du Dahlia [11].

La méthode que le Docteur Cadman nous a signalée pour la Vigne [8] a été appliquée exactement de la façon suivante dans nos essais : 1 g de jeunes feuilles de vigne est broyé au mortier après addition de 3 ml d'une solution à 2,5 % de *nicotine base*, on ajoute ensuite 20 ml d'eau distillée; l'extrait ainsi obtenu, dont le pH est compris entre 7 et 8, sert à l'inoculation.

2. *Méthode de Cornuet et Morand* [12]. — Les feuilles infectées sont broyées au sein d'une solution de sulfate d'ammonium portée à un pH alcalin par addition de cyanure de potassium.

Dans une expérience de ce type, 10 g de jeunes feuilles de vigne (Kober 5 BB atteint de panachure) sont broyés dans 300 ml d'une solution de sulfate d'ammonium au 1/5ᵉ de saturation, ajustée à pH 7,5 par addition de cyanure. Le surnageant du premier broyage (pH 5,6) est éliminé; le précipité contenant la pulpe est congelé, puis dégelé en le broyant dans une nouvelle quantité de sulfate d'ammonium alcalinisé; après élimination du nouveau surnageant (pH 6) le culot est rincé rapidement avec de l'eau distillée pour enlever le maximum de sulfate d'ammonium, puis il est épuisé en plusieurs fois par une solution tampon phosphate M/20, pH 7. On obtient ainsi une suspension protéique opalescente qui est ajustée à 100 ml. Une partie est mise de côté, une autre subit une nouvelle précipitation au sulfate d'ammonium suivie d'une reprise en suspension du précipité (= extrait relargué).

Les plantes test inoculées avec les divers extraits ont été placées aussitôt dans une pièce de 20 à 22°, sous une lumière artificielle de 4 000 lx pendant 14 h par jour.

Nous avons obtenu les premiers résultats positifs de transmission au début de mai 1960. La plupart des *Chenopodium amaranticolor* inoculés montraient sur les feuilles inoculées des lésions locales très petites (en moyenne 1/3 mm) mais bien délimitées avec un point central foncé entouré d'une bordure jaune. Ces lésions étaient assez nombreuses, spécialement avec la deuxième méthode de préparation de l'inoculum, où un maximum de 66 lésions locales par feuille a été obtenu. L'âge des feuilles affecte grandement le nombre des lésions, les feuilles subterminales étant les plus sensibles. Au contraire, les feuilles de base n'avaient jamais de lésions.

Plusieurs autres séries de transmission ont été poursuivies en juin pour comparer différentes souches de vignes inoculées antérieurement par greffage par des origines caractéristiques de dégénérescence infectieuse, ainsi que des vignes témoins non inoculées apparemment saines. Un nombre beaucoup plus faible de lésions a été obtenu dans ces essais (méthode à la nicotine); cependant nous estimons avoir obtenu une réaction positive chez *Chenopodium amaranticolor* avec les extraits de quatre sur six vignes fortement malades, mais aussi avec une des six vignes témoins apparemment saines. De nouvelles expériences sont encore nécessaires pour bien préciser les rapports exacts existant entre les virus causant les lésions sur *Chenopodium* et ceux responsables des différents symptômes observés chez la Vigne; cet avis est partagé par d'autres chercheurs [14].

Avec beaucoup d'inoculums employés dans ces derniers essais on n'a pas observé de symptômes systémiques chez les *Chenopodium amaranticolor* ayant réagi par lésions locales. Cependant une plante des quatre inoculées par un extrait de Kober 5 BB atteint de mosaïque et trois plantes sur trois inoculées à partir de plusieurs *Chenopodium quinoa* sans symptômes ayant été inoculés préalablement à partir d'une vigne hydride atteinte d'une forte panachure, présentent actuellement des symptômes très nets de mosaïque sur toutes les jeunes feuilles nouvellement formées depuis l'inoculation. Jusqu'à présent ni *Chenopodium quinoa* ni le Tabac ou le *Nicotiana rustica* n'ont montré de symptômes caractéristiques. Au contraire, dans des études comparatives effectuées à l'aide de la même méthode de préparation de l'inoculum (Cornuet et Morand), à partir d'extraits de feuilles de Cerisier du sud de l'Alsace atteintes par la maladie de Pfeffingen ([13]), inoculés à 25 tabacs « White Burley » nous avons obtenu des symptômes de « ring spot » et de décolorations en lignes sinueuses parallèles sur plusieurs feuilles de 2 plantes. Une expérience de réinoculation avec du jus de ces tabacs sur *Chenopodium quinoa* a produit de très belles lésions locales nécrotiques sur les feuilles subterminales inoculées, suivies de graves symptômes de choc sur les jeunes feuilles nouvellement formées, aboutissant finalement au flétrissement et à la mort des plantes.

Des symptômes comparables chez le Tabac et chez *Chenopodium quinoa* ont été obtenus avec une souche du virus du « ring spot » du Framboisier (RRSV) et une souche de mosaïque de l'Arabis (AMV), qui nous ont été fournies par le Docteur Cadman.

(1) Réalisation technique des inoculations : Jean Kuszala.

(2) A. VUITTENEZ, *Vignes et Vins*, 73, novembre 1958.

(3) A. VUITTENEZ, *C. R. Acad. Agric. Fr.*, séance du 4 février 1959.

(4) W. B. HEWITT, D. J. RASKI et A. C. GOHEEN, Communic. Vérone, juin 1956 et *Phytopathology*, 48, 1958, p. 586.

(5) J. R. BREECE et W. H. HART, *Plant dis. report*, 43, n° 9, 1959, p. 989.

(6) A. JHA et A. F. POSNETTE, *Nature*, 184, n° 4691, 1959, p. 962.

(7) C. H. CADMAN et B. D. HARRISON, *Nature*, 184, 1959, p. 1624.

(8) C. H. CADMAN, Communication pers., 3 novembre 1959.

(9) HARRISSON et DIAS, *ibid.*, 6 janvier 1960.

(10) Les graines de *C. amaranticolor* nous ont été envoyées par le Docteur Cadman (Invergowrie, Écosse), celles de *C. quinoa* par le Docteur Quantz (Brunswick, Allemagne).

(11) P. CORNUET, C. MARTIN et P. LIMASSET, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 913.

(12) P. CORNUET et C. MORAND, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1583.

(13) A. VUITTENEZ, *Bull. Techn. Inform. Ingén. Agric.*, 103, octobre 1955.

(14) HEWITT, Communication pers., 12 avril 1960; H. DIAS et REFATTI, Communication pers., *Symposium on soil borne viruses*, Scottish Hort. Research Instit., Invergowrie, 8 juillet 1960.

(*Station de Pathologie végétale de Colmar, I. N. R. A.*)

AGRONOMIE. — *Perturbations de l'alimentation minérale chez le Houblon en année à sécheresse prononcée. Carences spontanées en potasse.* Note (*) de M. **Robert Marocke**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

A côté des phénomènes de sénescence précoce dus à la sécheresse prononcée de 1959, on a également observé dans certaines houblonnières, l'apparition de carences potassiques spontanées. Ces carences accidentelles apparues au courant du mois d'août sont à mettre en relation avec le déficit pluviométrique du mois de juillet. Ce sont les houblonnières dont le niveau potassique des sols est $\leqq$ 0,20 ‰ de K_2O échangeable qui furent le plus sévèrement touchées.

Les symptômes observés sur la plante ont été les suivants : apparition sur les feuilles les plus âgées d'une coloration rouge brune et par la suite extension de celle-ci aux feuilles plus jeunes des rameaux latéraux. Au fur et à mesure de l'appauvrissement des organes foliaires en potasse, apparaissent des taches brunes nécrotiques, les limbes présentent un aspect fripé et une courbure prononcée vers le dessous. Ces signes sont caractéristiques des manques de potasse chez le Houblon.

Ces phénomènes de carence n'affectent pas tous les plants d'une même houblonnière; un certain nombre de plants gardent jusqu'en fin de végétation un aspect normal. L'ampleur des signes de carence est également variable d'une plante à l'autre; réduits dans certains cas ils peuvent atteindre pour d'autres plus des deux-tiers de l'ensemble de l'appareil foliaire. Les plus gravement atteintes ont été les feuilles insérées sur la liane et à degré moindre celles des rameaux latéraux.

Tableau I.

	Feuilles.					Sols	Intensités et proportions des plants carencés.
	N.	P_2O_5.	K_2O.	CaO.	MgO.	K_2O échangeable.	
Ho. Var. Strisselspalt	–	–	–	–	–	0,31	Faible et rare
Feuilles saines	3,15	0,53	1,82	9,79	1,88	–	
Feuilles carencées	2,38	0,48	1,12	12,88	2,25	–	
Mi. Var. Strisselspalt	–	–	–	–	–	0,17	Forte et abondante
Feuilles saines	3,08	0,52	1,40	12,28	2,22	–	
Feuilles carencées	2,06	0,43	0,82	15,13	2,67	–	
Pf. Var. Golding Savinia	–	–	–	–	–	0,20	
Feuilles saines	3,88	0,60	1,62	8,50	2,38	–	
Feuilles carencées	2,58	0,56	0,96	11,12	3,26	–	

Ce n'est, en année normale, qu'en fin de végétation qu'on observe de tels symptômes et encore, n'affectent-ils que quelques-unes des feuilles les plus âgées qui se vident de leurs réserves potassiques.

L'analyse de la 10e paire de feuilles à partir de la base et en insertion sur la liane a donné, à la date du 28 août 1959 les teneurs suivantes, consignées dans le tableau I (les résultats sont exprimés en pour-cent de matière sèche).

De la comparaison entre le matériel foliaire sain et carencé ressortent des écarts importants dans les teneurs en potasse; ils confirment le manque momentané des plantes en cet élément. Cette carence paraît due, dans le cas précis d'une sécheresse accentuée, à un abaissement important du taux de potasse assimilable disponible dans le sol. La baisse des teneurs en potasse des feuilles est en rapport avec une migration de cet élément vers d'autres organes, notamment les cônes, dont les besoins sont importants à certains stades de leur développement.

Cette déficience spontanée en potasse a comme corollaire, soit une chute, soit une augmentation des autres éléments nutritifs. L'élément potasse mis à part, la baisse de teneur intéresse en ordre décroissant l'azote et l'acide phosphorique, les taux de magnésie et de chaux se trouvant par contre en nette augmentation, conformément aux phénomènes caractérisant les fluctuations des éléments minéraux dans les organes en voie de sénescence.

Dans le cas présent, les sénescences précoces dues à une sécheresse importante sont susceptibles de s'aggraver, pour aboutir à des carences réelles en potasse.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(*Station d'agronomie, Colmar.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de quelques analogues de l'ocytocine sur différents récepteurs intervenant dans l'osmorégulation de* Rana esculenta. Note (*) de MM. **Serge Jard**, **Jean Maetz** et **François Morel**, présentée par M. Robert Courrier.

Les actions respectives de l'ocytocine et de quatre de ses analogues ont été comparées sur le transport actif de sodium à travers la peau, la perméabilité osmotique de la vessie pour l'eau et sur la réabsorption d'eau par le rein chez *Rana esculenta.* Les effets de la substitution du reste isoleucine par un reste phénylalanine, ou du reste leucine, soit par un reste arginine, soit par un reste lysine sont discutés. L'arginine-vasotocine s'avère, sur les trois tests, le plus actif des peptides étudiés.

Divers arguments ([1]) à ([4]) conduisent à penser que des peptides actifs différents de ceux des Mammifères se trouvent dans la neurohypophyse de la Grenouille; un analogue de l'ocytocine, l'arginine-vasotocine y a été récemment caractérisé ([5]). D'autre part, dans le domaine de la régulation hydro-minérale, plusieurs récepteurs ont été reconnus (la peau, le tubule rénal, la vessie) et des actions différentes mises en évidence (augmentation de la perméabilité osmotique pour l'eau, stimulation du transport actif de sodium).

Nous nous proposons dans ce travail de comparer sur trois récepteurs de la Grenouille, les actions respectives de l'ocytocine et de quatre de ses analogues : la phé^3-arg^8-ocytocine (ou arginine vasopressine, A. V. P.), la phé^3-lys^8-ocytocine (ou lysine vasopressine, L. V. P.), la arg^8-ocytocine (ou arginine-vasotocine, A. V. T.) et la lys^8-ocytocine (ou lysine-vasotocine, L. V. T.). Les échantillons utilisés pour ce travail ont été mis à notre disposition : par le Professeur du Vigneaud (A. V. T. de synthèse), le Docteur Boissonnas (ocytocine et L. V. T. de synthèse) et les Professeurs Acher et Guillemin (A. V. P. et L. V. P. d'extraction).

Les tests biologiques utilisés ont été : 1° la stimulation du transport actif de sodium, étudiée *in vitro* sur la peau ([6]) ou action natriférique ([4]); 2° l'augmentation de la perméabilité osmotique de la vessie pour l'eau, étudiée *in vitro* selon la technique de Sawyer ([7]); 3° l'action antidiurétique sur le rein, mesurée *in vivo*, après cathétérisation des uretères, par la clearance de l'eau libre rapportée à la clearance simultanée de la créatinine ou de l'inuline, selon Sawyer ([8]).

La partie supérieure du tableau indique les activités ocytociques ou vasopressiques (en unités internationales par milligramme) des différentes hormones en cause, ainsi que les références correspondantes; la précision de ces activités absolues est fonction, évidemment, du degré de pureté des produits de synthèse. Nous avons utilisé ces valeurs pour rapporter nos résultats relatifs au milligramme de substance pure. Les actions natrifériques et de perméabilisation osmotique ont été exprimées en unités par

milligramme, en prenant comme unité de référence l'action produite par une unité d'ocytocine. Pour l'action antidiurétique, les résultats ont été exprimés arbitrairement par rapport à l'activité de l'arginine-vasotocine, les trois hormones de mammifères n'ayant pas produit d'action décelable sur ce test dans nos conditions.

L'analyse du tableau fait ressortir les points suivants :

Activités biologiques (par milligramme) de l'ocytocine et de quelques analogues.

Tests.	Ocytocine.	A. V. P.	L. V. P.	A. V. T.	L. V. T.
Utérus du rat (*in vitro*) (unités ocytociques)	450 [9]	∼ 20 [11]	∼ 5 [9]	75 [10]	20 [9]
Pression sanguine du rat (unités pressiques)	∼ 5 [9]	400 [12]	275 [9]	125 [10]	40 [9]
Activité natriférique (peau de grenouille)	450	∼ 20	∼ 8	1100	260
Perméabilisation osmotique (vessie de grenouille)	450	80	12,5	14 000	250
Antidiurèse (grenouille)	0	0	0	100	37

Désignation des produits : *voir* dans le texte.
Les activités ocytociques et vasopressiques sont données selon les références [9] à [12].

1° Les vasopressines ont une activité natriférique (peau) et de perméabilisation osmotique (vessie) faibles, et comparables à l'activité ocytocique (utérus du Rat) intrinsèque de la molécule; remarquons cependant une activité relative de A. V. P. plus grande sur le second de ces tests que sur le premier. Comme l'ocytocine elle-même d'ailleurs, les vasopressines n'ont pas manifesté d'effet antidiurétique chez *Rana* (à la dose de 1 à 2 U. I. par 100 g d'animal).

2° Les vasotocines ont une activité natriférique beaucoup plus intense que leur activité ocytocique propre (14 fois plus pour A. V. T. et 12,5 fois plus pour L. V. T.); alors que la lysine-vasotocine possède une action de perméabilisation osmotique comparable à son activité natriférique, l'arginine vasotocine manifeste une efficacité encore plus grande sur ce test (action de A. V. T. sur la vessie 190 fois supérieure à son activité ocytocique propre). Signalons enfin l'action antidiurétique élective des deux vasotocines : une injection de A. V. T. ou de L. V. T. correspondant à une activité ocytocique propre de 1 à 2 mU (utérus de Rat) — soit une quantité de produit de l'ordre de 0,02 μg — suffit pour abaisser la « clearance » de l'eau libre d'un facteur 5 pendant plus d'une demi-heure sans changement notable de la filtration glomérulaire, alors que 1 U d'ocytocine, soit environ 2 μg, restent sans effet.

Ces résultats indiquent que la substitution d'un reste isoleucine à la place du reste phénylalanine du cycle de la vasopressine abaisse le pouvoir vasopresseur de la molécule (d'un facteur 3 à 7) et exalte considérablement son pouvoir natriférique sur la peau (d'un facteur 50 pour A. V. T. et 30 pour L. V. T.) et son pouvoir de perméabilisation osmotique de la vessie

pour l'eau (d'un facteur 180 pour A. V. T. et d'un facteur 20 pour L. V. T.).

D'autre part, la substitution dans la molécule de vasopressine ou de vasotocine du reste arginine par une reste lysine diminue d'un facteur comparable (2 à 4) les trois activités ocytocique, pressique et natriférique, et d'un facteur plus important l'action de perméabilisation de la vessie, surtout dans le cas des vasotocines (facteur 50). La différence des effets de cette substitution observée sur les deux tests étudiés peut tenir soit à la spécificité des récepteurs eux-mêmes (vessie ou peau) soit à une indépendance relative des mécanismes d'action sur le flux osmotique d'eau et sur le transport actif de sodium au sein d'un même récepteur. Des expériences préliminaires sur les mouvements d'eau à travers la peau confirment les résultats obtenus sur la vessie et nous font pencher pour la seconde hypothèse.

Enfin, le cycle de l'ocytocine et la chaîne de la vasopressine semblent nécessaires à l'action antidiurétique chez la Grenouille.

Sur les trois tests utilisés, l'arginine-vasotocine est le plus actif des cinq peptides essayés; son action sur le flux osmotique d'eau à travers la vessie, observée déjà par Sawyer (7), est particulièrement efficace, puisqu'elle se manifeste *in vitro* à une concentration de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-12} M. Les effets observés avec ce peptide sur les trois récepteurs correspondent probablement à des actions physiologiques, puisque la présence d'arginine-vasotocine dans la neurohypophyse de la Grenouille a été récemment caractérisée par voie chimique (5).

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) H. Heller, *J. Physiol.*, 100, 1941, p. 125.
(2) B. T. Pickering et H. Heller, *Nature*, 184, 1959, p. 1463.
(3) W. H. Sawyer, R. A. Munsick et H. B. Van Dyke, *Nature*, 184, 1959, p. 1465.
(4) J. Maetz, F. Morel et B. Race, *Biochim. Biophys. Acta*, 36, 1959, p. 317.
(5) R. Acher, J. Chauvet, M.-T. Lenci, F. Morel et J. Maetz, Communication à la Réunion commune de la Soc. Chim. Biol. et de la Biochem. Soc., Paris, 1960.
(6) F. Morel, J. Maetz et Cl. Lucarain, *Biochim. Biophys. Acta*, 28, 1958, p. 619.
(7) W. H. Sawyer, *Endocrinology*, 66, 1960, p. 112.
(8) W. H. Sawyer, *Amer. J. Physiol.*, 189, 1957, p. 564.
(9) R. A. Boissonnas et R. L. Huguenin, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 182.
(10) P. G. Katsoyannis et V. du Vigneaud, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 1352.
(11) P. G. Katsoyannis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 109.
(12) V. du Vigneaud, D. T. Gish, P. G. Katsoyannis et G. P. Hess, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3335.

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Existence d'un foyer de projection sensorielle acoustique au niveau du lobe ansiforme du cervelet chez le Chat.* Note (*) de M. **Pierre Buser** et Mlle **Hélène Franchel**, présentée par M. Robert Courrier.

Des recherches antérieures, maintenant classiques, ont conduit à identifier un certain nombre de foyers de projection sensorielle au niveau du cortex cérébelleux chez le Chat. Parmi ceux-ci, les zones de réponses à la stimulation acoustiques et visuelles, plus ou moins confondues d'ailleurs, se localisent essentiellement [(1) à (5)] au niveau du cortex vermien du lobe postérieur (folium et tuber vermis, jusqu'aux confins du lobulus simplex).

Dans le présent travail, nous apportons une donnée complémentaire concernant les projections acoustiques, par la mise en évidence d'un autre foyer circonscrit, distinct du foyer vermien, et situé plus latéralement dans la zone postérieure du lobe ansiforme (crus II).

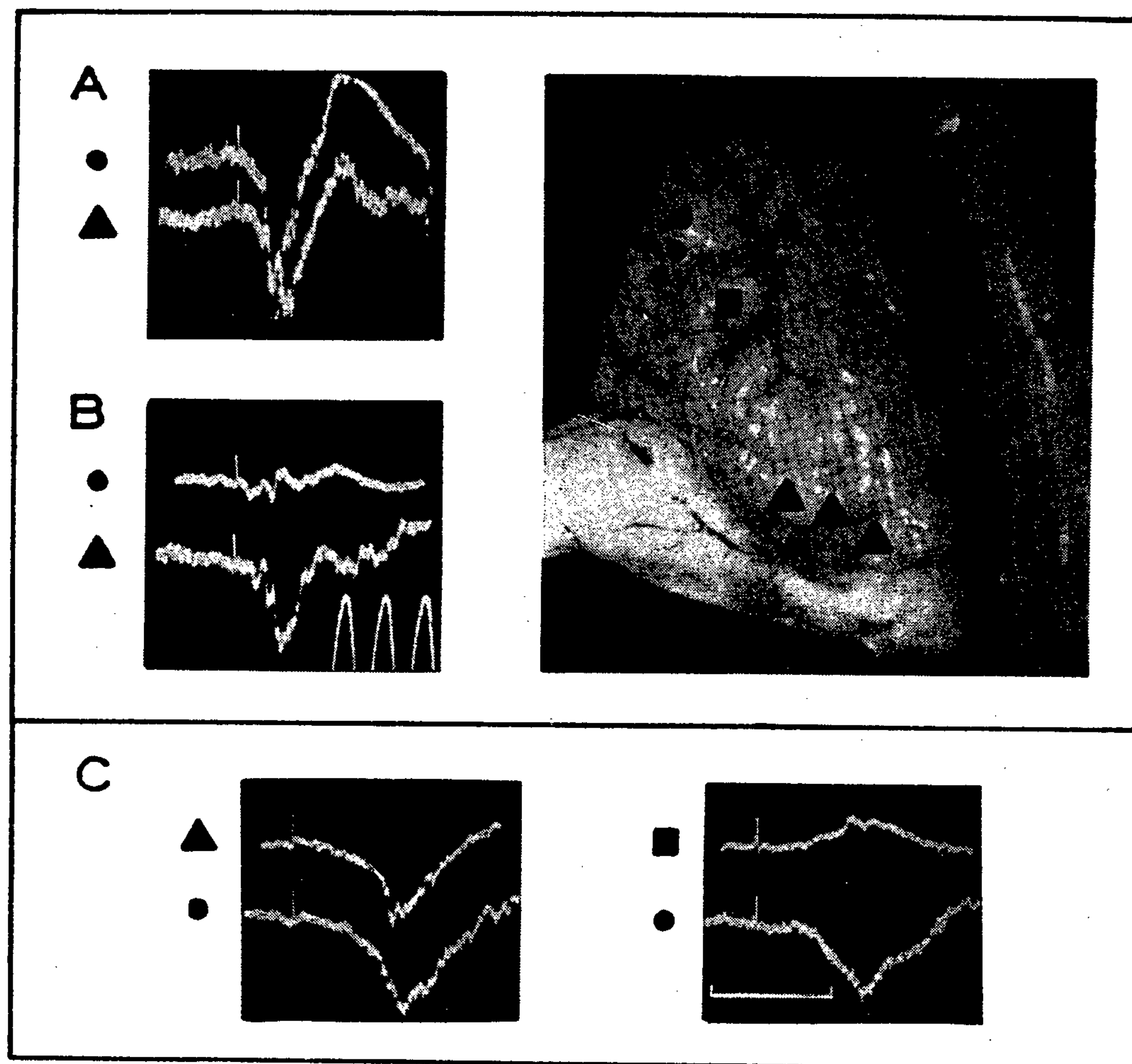
Ces expériences sont conduites sur le Chat anesthésié soit au chloralose, soit à un barbiturique (nembutal); pour les deux conditions d'anesthésie, les résultats se sont révélés, au point de vue qui nous concerne ici, superposables dans leurs traits essentiels. Les stimulus sonores sont des clics brefs appliqués à cadence très lente (1 par 2 à 5 s). La mise à nu du cervelet s'effectue en assurant au mieux l'hémostase, toute dépression accidentelle ayant pour effet d'entraîner la rapide disparition des réponses sensorielles cérébelleuses, et tout particulièrement celle du foyer latéral que nous décrivons ici.

Résultats. — Des réponses au clic étant observées au niveau habituellement considéré comme foyer acoustique vermien (avec d'ailleurs deux maximums, fait déjà signalé antérieurement) (1), l'exploration systématique des zones plus latérales laisse apparaître, sur la face postérieure du lobe ansiforme (crus II), un second foyer de réponses (*fig.*, triangles).

Celles-ci ont une morphologie très similaire à celles du vermis, c'est-à-dire comportent, en dérivation monopolaire, deux phases successives, positive puis négative (*fig.* A et C). L'analyse à large étalement laisse parfois apparaître un faible retard (2 à 4 ms) de la réponse latérale par rapport à la réponse médiane. D'autrefois ces activités sont pratiquement synchrones.

Entre les foyers vermiens d'une part, et la région active du crus II s'étend une zone qui, selon les conditions de dérivation et d'anesthésie, sera silencieuse (sous nembutal), ou pourra au contraire présenter des

réponses atypiques, purement négatives en dérivation monopolaire, dénuées de positivité précoce, et auxquelles nous ne pensons pas pouvoir attribuer une valeur signalisatrice d'une projection au niveau de l'électrode (*fig.*, carré).



En haut, à droite : mise en place, sur une vue latérale du cervelet, du foyer acoustique vermien (cercles) et de celui du crus II (triangles).

En A, réponses correspondantes pour une préparation anesthésiée au nembutal; en B, même expérience, après isolement du cortex cérébelleux vermien par incision sous corticale : disparition de la réponse vermienne, maintien de l'activité du crus II; en C, expérience sous chloralose : réponses à plus grand étalement, recueillies sur le vermis (cercles), le crus II (triangle) et sur une zone « muette », ici la limite dorsale du lobule paramédian (carré).

Temps : 20 ms. Amplification identique pour les deux chaînes de dérivation.

Les deux zones actives ainsi individualisées sont d'autre part indépendantes l'une de l'autre : la dépression ou l'activation pharmacologique de l'un d'eux (par application locale de cocaïne dans un cas, de strychnine dans l'autre) ne modifie pas significativement l'amplitude des réponses de l'autre foyer. Pareillement, une incision effectuée sous le cortex vermien, qui fait disparaître l'activité médiane, n'affecte pas le foyer latéral (*fig.*, B). Rappelons que des réponses visuelles ont été également décrites au niveau du crus II, sous chloralose mais non sous anesthésie barbiturique ([2]); nos résultats paraissent au contraire indiquer que l'apparition du foyer latéral acoustique décrit ici n'est pas liée à l'utilisation du chloralose.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) R. S. SNIDER et A. STOWELL, *J. Neurophysiol.*, 7, 1944, p. 331-358.

(2) VON G. P. BERGER, E. FADIGA et G. C. PUPILLI, *Bull. Mém. Soc. franç. Ophtalm.*, 69, 1956, p. 160-167.

(3) W. P. KOELLA, *J. Neurophysiol.*, 22, 1959, p. 61-77.

(4) C. K. LÉVY, J. R. SMYTHIES et W. P. KOELLA, *The physiologist.*, 2, n° 3, 1959.

(4) F. BREMER et B. E. GERNANDT, *Acta physiol. scand.*, 30, 1954, p. 120-136.

(*Laboratoire de Neurophysiologie comparée,*
Faculté des Sciences, Paris.)

BIOLOGIE. — *Stockage de glycoprotéines dans la citerne périnucléaire avec formation d'inclusions dans le noyau de cellules plasmocytaires.* Note (*) de MM. **Louis Fruhling**, **Aimé Porte** et **Jules Kempf**, présentée par M. Robert Courrier.

Des inclusions intranucléaires ont été observées dans des plasmocytes fixés ([1]), ([2]), ([3]) ou vivants ([4]). L'étude histochimique et électronique de ces inclusions dans un sarcome plasmocytaire où elles étaient particulièrement fréquentes nous a fourni quelques précisions sur leur nature et leur mode de formation.

Ces inclusions sont Feulgen-négatives; leurs caractères histochimiques les apparentent aux corps de Russel ([3]). Elles apparaissent au microscope électronique comme des vacuoles bien délimitées par une fine membrane lisse. L'aspect plus ou moins dense et homogène de leur contenu est calqué sur celui des cavités ergastoplasmiques dans le cytoplasme de la même cellule. Elles sont indépendantes du nucléole.

Ces inclusions proviennent, comme le montrent nos images, d'une dilatation de la cavité périnucléaire. Celle-ci communique de façon évidente avec les citernes ergastoplasmiques et peut participer aux phénomènes de stockage de glycoprotéines dans le plasmocyte ([5]). Les inclusions intranucléaires représentent une forme particulière de stockage.

L'inclusion sphérique typique (*fig.* 1 et 2) provient d'une dilatation localisée de la citerne périnucléaire; sa fine paroi lisse représente la membrane interne du noyau.

Il existe aussi des dilatations diffuses disséquant littéralement la substance nucléaire. On assiste dans ces cas à une confluence des vacuoles avec accolement et rupture de leurs membranes lisses (*fig.* 3) dont le comportement diffère ainsi de celui des membranes garnies de

EXPLICATION DES FIGURES.

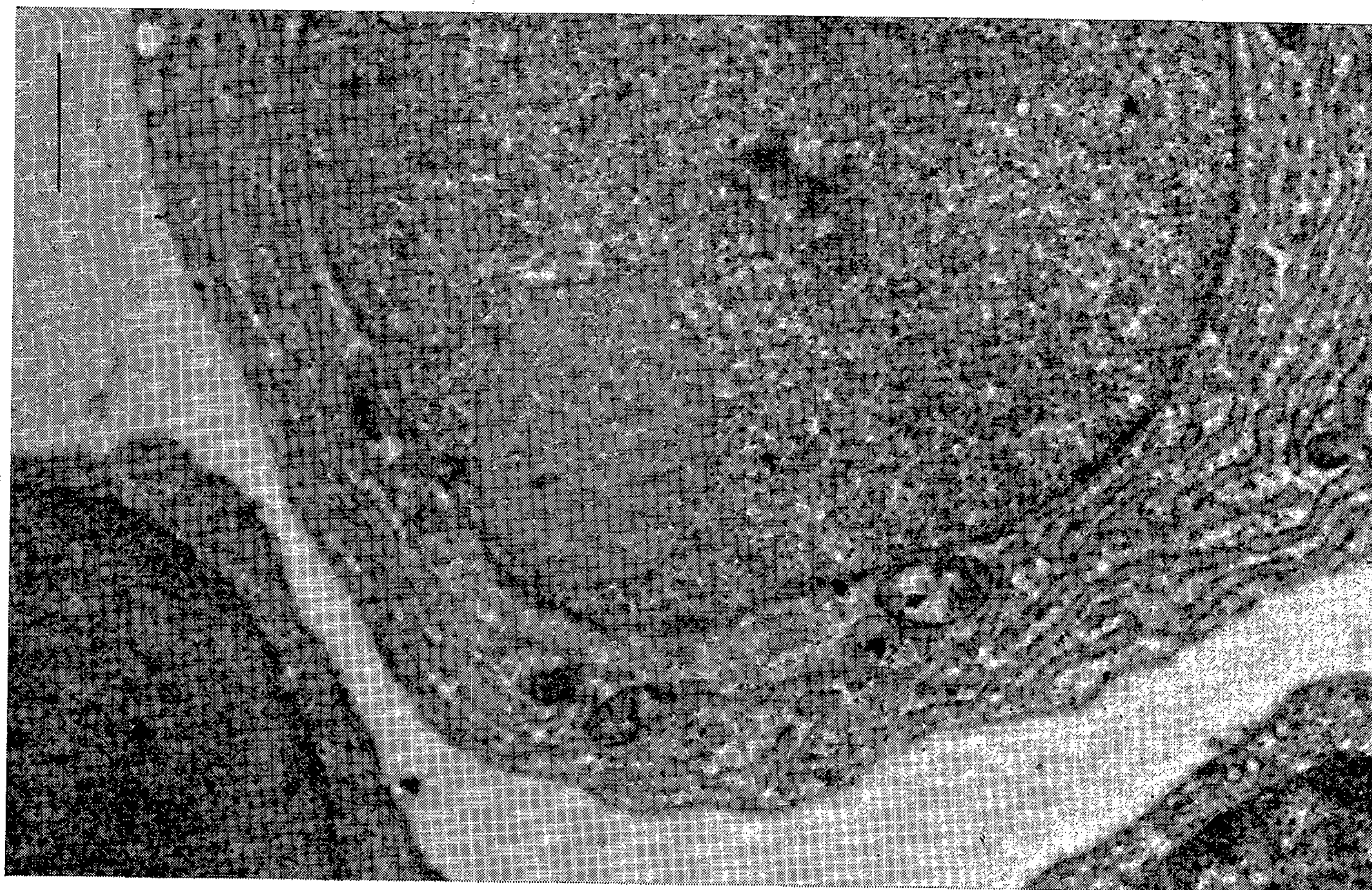
Fig. 1 et 2. — Inclusion sphérique typique; la densité de son contenu est analogue à celle du contenu des cavités ergastoplasmiques et de la citerne périnucléaire.

Fig. 3. — Dilatation diffuse de la citerne périnucléaire, disséquant le noyau.

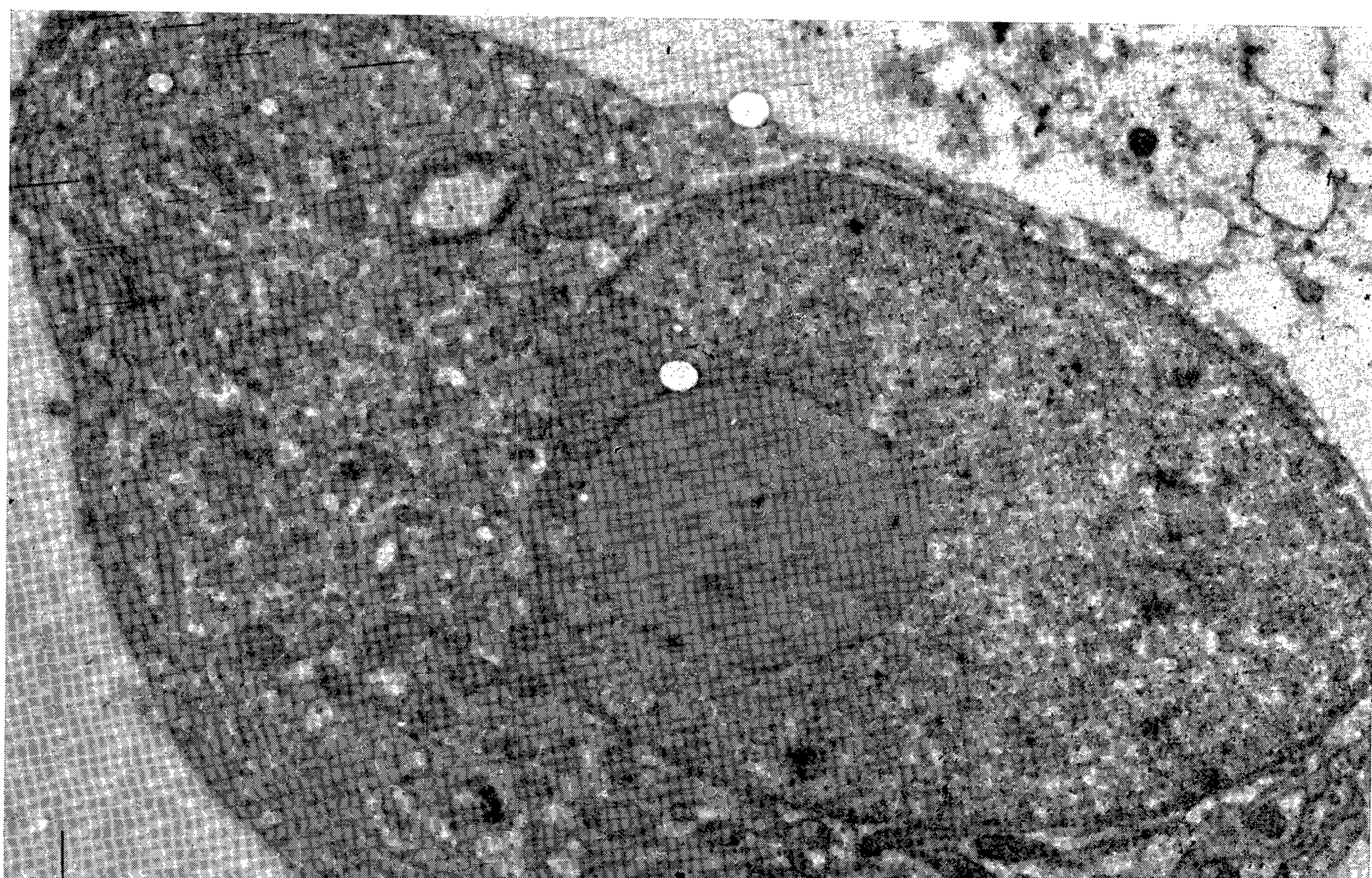
Fig. 4 et 4 *bis*. — Mitose; citerne périnucléaire résolue en éléments indiscernables de l'ergastoplasme; l'inclusion apparaît comme une portion dilatée de ce système.

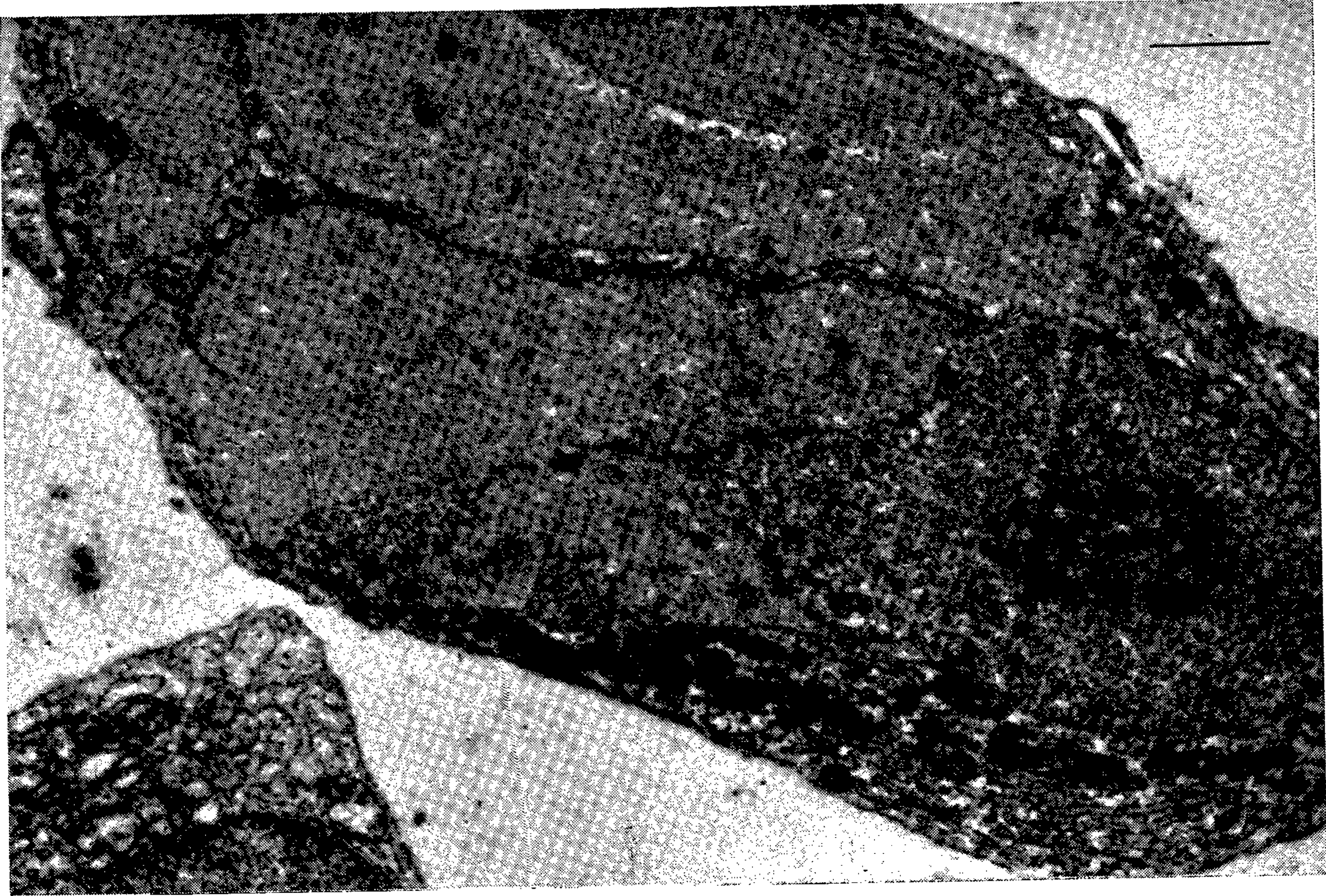
Fig. 5. — Invagination ergastoplasmique dans le noyau, renfermant une mitochondrie; dilatation de la cavité périnucléaire autour de l'inclusion, par accumulation d'un matériel analogue à celui que contiennent les cavités ergastoplasmiques.

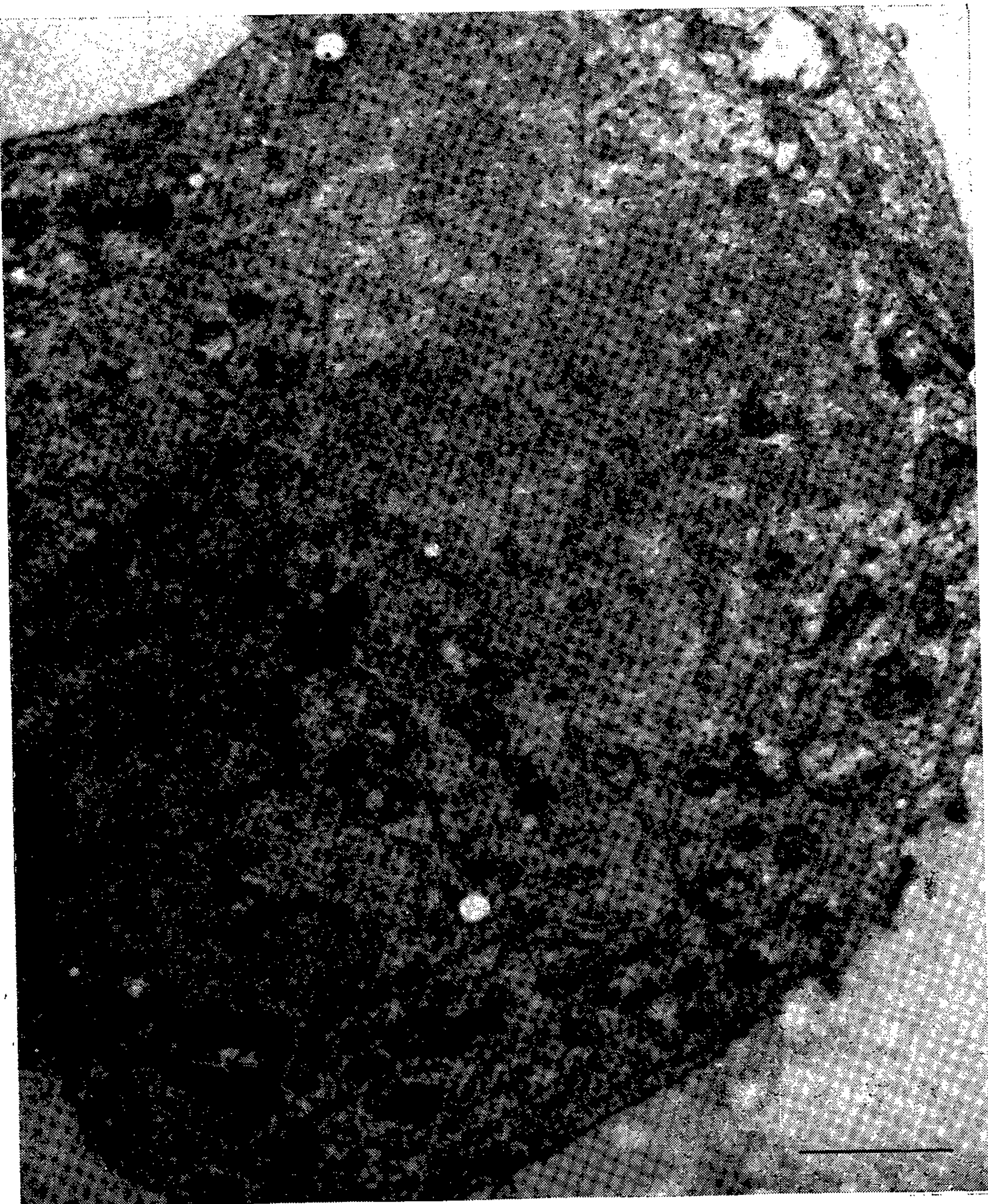
Fig. 6. — Aspects divers d'inclusions intranucléaires, dont l'une contient des organites cytoplasmiques; dilatation diffuse des cavités ergastoplasmiques; appareil de Golgi très développé et non affecté par le processus de stockage.

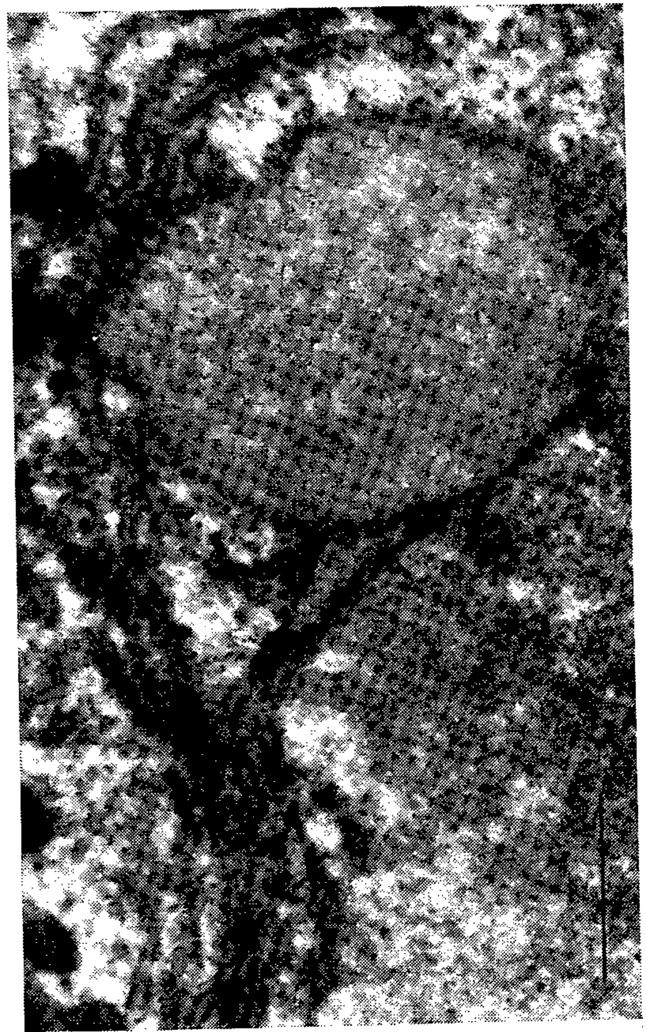


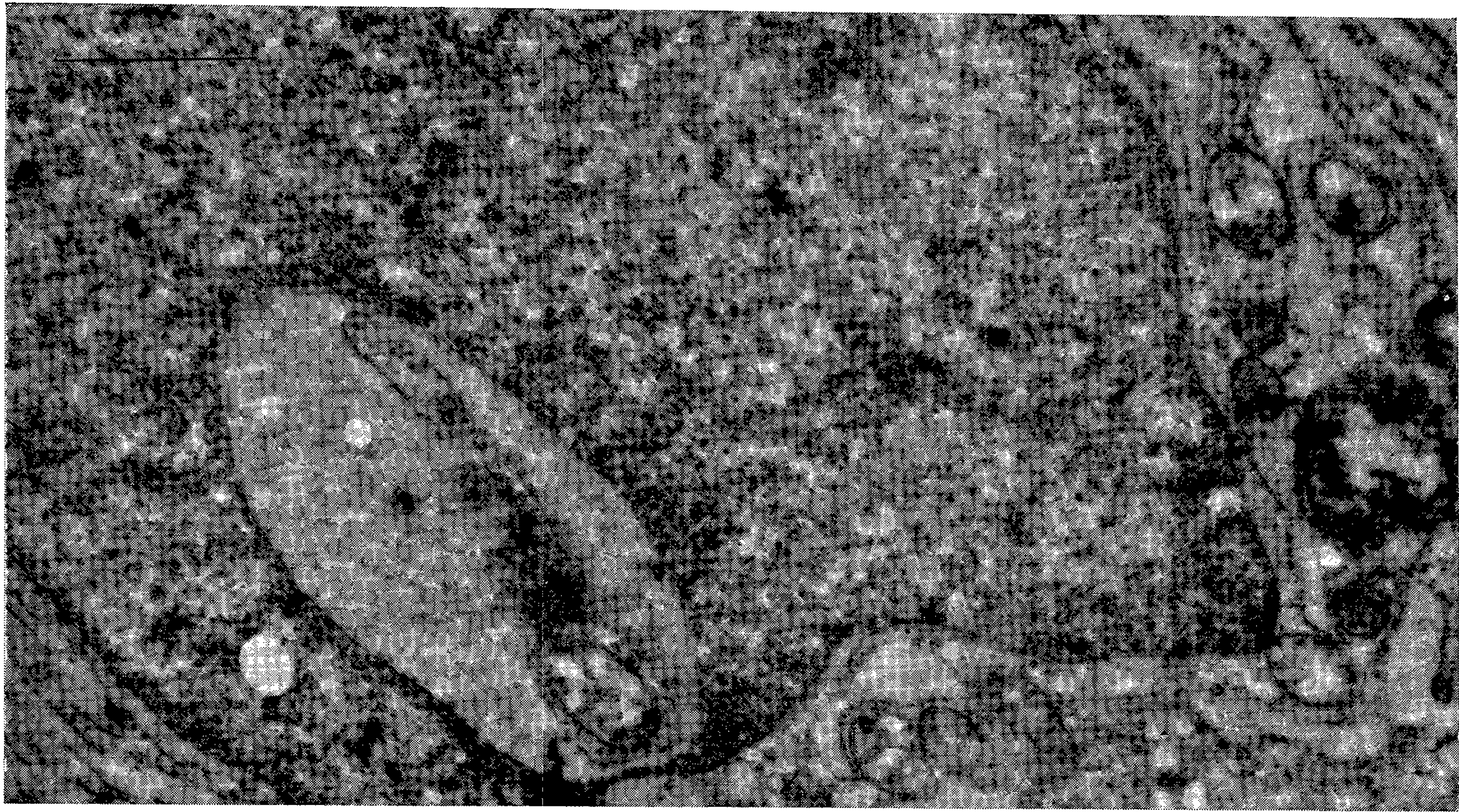
1



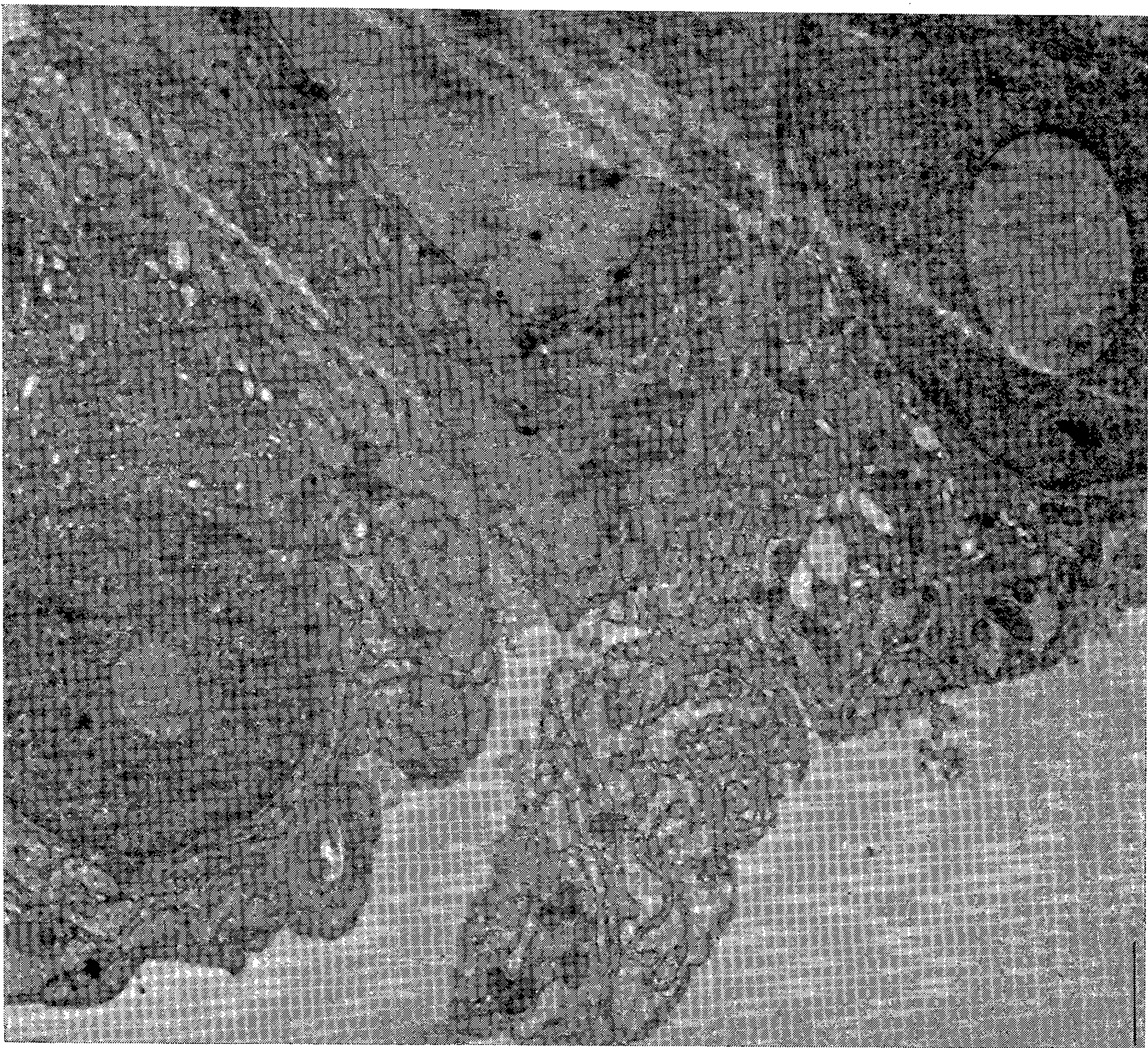

3


4


4 *bis*



5



6

grains de Palade qui ne fusionnent pas dans les structures compactes correspondant aux corps de Russel ([5]).

Le sort des inclusions pendant les mitoses est lié à celui de la citerne périnucléaire (*fig.* 4 et 4 *bis*).

Des inclusions de nature cytoplasmique, renfermant des mitochondries, s'observent aussi dans les noyaux des plasmocytes. Elles sont limitées par une double membrane (refoulement de la paroi nucléaire) et apparaissent souvent pédiculées. Ce type d'inclusion est comparable à ceux décrits dans divers tissus et reproduits expérimentalement par des agents toxiques variés ([6]), ([7]), ([8]).

Ces invaginations cytoplasmiques nous ont paru fréquemment associées aux processus de dilatation de la citerne périnucléaire (*fig.* 5). On comprend ainsi la présence d'organites cytoplasmiques dans certaines inclusions limitées par la simple membrane interne du noyau : refoulement secondaire du cytoplasme dont certaines portions restent emprisonnées et comprimées (*fig.* 5 et 6).

Discussion. — 1. La citerne périnucléaire, actuellement considérée comme une formation dépendant du réticulum endoplasmique ([9]), possède les capacités évolutives de ce système : sa participation aux phénomènes de stockage en fait une unité anatomique et fonctionnelle appartenant à l'ergastoplasme.

2. Inclusions intranucléaires et corps de Russel relèvent d'un mécanisme de formation identique : accumulation d'un matériel glycoprotéique dans les cavités ergastoplasmiques. L'association d'invaginations cytoplasmiques de type classique permet de rattacher les deux catégories d'inclusions intranucléaires à un processus plus général; la diversité d'aspect des inclusions dans le plasmocyte est liée au comportement ergastoplasmique de la citerne périnucléaire.

3. Un type analogue d'inclusion homogène se retrouve dans la glande de Loewenthal du Rat ([10]). La participation du système ergastoplasmique paraît également probable dans ce cas.

4. Nous n'avons pas observé, en dehors des mitoses, de passage d'inclusions intranucléaires dans le cytoplasme. Mais ce phénomène a été constaté en contraste de phase ([4]). La formation dans le noyau d'inclusions de nature très variée d'origine cytoplasmique nous incite à mettre en doute l'interprétation d'images suggérant l'élaboration et l'excrétion par le noyau de produits figurés.

5. A la conception d'un noyau bien délimité par une paroi propre rigide, s'oppose celle d'un « champ nucléaire » limité par des structures dépendantes du cytoplasme. L'aspect plus massif et plus régulier de cette zone dépendrait avant tout de la cohésion des éléments qui la composent. Certains aspects « d'encroûtement » constatés dans les zones de contact entre la membrane limitante et les éléments fibrillaires du noyau pour-

raient correspondre à des différenciations de type desmosome en rapport avec la stabilité du système et le maintien des structures pariétales.

Conclusion. — Les inclusions intranucléaires denses et homogènes observées dans les cellules plasmocytaires sont homologables par leurs caractères tinctoriaux et leur ultrastructure à des figures de stockage du type des corps de Russel. Elles se développent à partir de la citerne périnucléaire, qui se comporte ainsi comme une véritable structure ergastoplasmique.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) K. APITZ, *Virchows Arch.*, 300, 1937, p. 113-129.
(2) J. A. HORSTER, *Acta haematol.*, 4, 1950, p. 201-211.
(3) L. FRUHLING et A. PORTE, *Ann. ana. path.*, 3, 1958, p. 538-557.
(4) J. P. THIERY, *Rev. Hémat.*, 13, 1957, p. 61-78.
(5) L. FRUHLING, A. PORTE et J. KEMPF, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 21 mai, Strasbourg, 1960 (sous presse).
(6) E. H. LEDUC et J. W. WILSON, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 427-430.
(7) R. G. KLEINFELD, M. H. GREIDER et W. J. FRAJOLA, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 4 suppl. 1956, p. 435-438.
(8) W. WESSEL, *Verh. Dtsch. Ges. Path.*, 41, 1957, p. 299-302.
(9) C. A. BAUD dans : *Problèmes d'ultrastructures et de fonctions nucléaires*, éd. par A. Thomas, Masson, Paris, 1959, p. 1-34.
(10) R. CORDIER et E. DE HARVEN, *C. R. Assoc. Anat.*, 106, 1960, p. 182-189.

(Institut d'Anatomie pathologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.)

BIOLOGIE. — *Recherches sur les possibilités d'attaque de* Pseudotsuga douglasii *par* Ips typographus *L.* (*Coléoptère* Scolytidæ). Note (*) de MM. **Jean-Émile Courtois, Constantin Chararas** et **Nicolas Charitos**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

En France, *Pseudotsuga douglasii* oppose une résistance naturelle aux attaques d'*Ips typographus* L.; l'infection expérimentale est réalisable sur des arbres à pression osmotique diminuée, où le taux des sucres réducteurs est abaissé. L'écorce des arbres sains a permis d'isoler et identifier les glucides suivants : glucose, fructose, saccharose, raffinose et stachyose.

De récents travaux sur le rôle de la plante-hôte à l'égard des *Scolytidæ* ont montré que les substances terpéniques exercent sur ces insectes une attraction d'origine chimique et que la pression osmotique du suc cortical fournit un critère pour apprécier la vitalité et l'équilibre physiologique d'un arbre (1) à (4).

Poursuivant nos recherches dans cette voie, nous nous sommes efforcés de préciser les possibilités d'installation des *Scolytidæ* sur *Pseudotsuga douglasii* car ce conifère n'a encore fait l'objet d'aucune étude; or, il mérite de prendre une place importante dans les forêts françaises en raison de son intérêt économique et de sa résistance aux attaques des *Scolytidæ*.

Nos recherches ont été effectuées dans les forêts du Morvan, ainsi qu'à Fontainebleau où il existe un petit nombre de *Pseudotsuga* au sein d'un peuplement d'épicéas. Dans les deux cas, l'essence se trouve en pleine vitalité, avec une pression osmotique corticale comprise entre 10,9 et 11,7 atm.

Bien qu'en Amérique cette essence soit attaquée par divers insectes du genre *Dendroctonus*, en France par contre, il n'a jamais été observé d'attaque naturelle, et même *Ips typographus* L., qui provoque de graves dégâts en France et en Europe, ne parasite que les épicéas dans les peuplements mixtes.

En l'absence d'épicéa, nous avons cependant réussi des infections expérimentales en obligeant des larves et des adultes à s'installer sur *Pseudotsuga*, et pour cette raison il nous a paru utile de préciser la nature des glucides présents dans le liquide cortical de cette essence.

Nous avons constaté que dans les sucs du tissu cortical d'un arbre intact le taux des sucres réducteurs était de 6,7 g/l. Dans un arbre attaqué ce taux n'était que de 2,8 g/l exprimés en glucose.

Ceci nous a conduit à étudier la composition des oses et des oligosaccharides de l'écorce; sujet qui, à notre connaissance, n'avait pas été étudié.

Les écorces récoltées en septembre sont épuisées par un mélange alcool à 95°-benzène à volumes égaux pour éliminer les résines et huiles. Le résidu est alors traité à l'ébullition par de l'alcool à 70° en présence de carbonate

de calcium. L'extrait alcoolique est concentré, déféqué par l'acétate de plomb, dialysé contre de l'eau distillée stérile. Les substances ayant franchi la membrane de cellophane sont évaporées à sec sous pression réduite. Nous obtenons 2,40 g d'extrait par kilogramme d'écorce prélevée.

Les chromatographies sur papier avec différents mélanges solvants indiquent la présence de corps migrant et se révélant comme le glucose, le fructose, le saccharose et deux galactosides du saccharose :

— le monogalactosido-1-*g*-saccharose ou raffinose et un digalactosido-saccharose : le stachyose.

Ces glucides ont été séparés par chromatographie circulaire sur une série de papiers; les zones correspondant à chaque glucide sont découpées, éluées par l'eau distillée tiède et évaporées sous pression réduite.

A partir de l'extrait glucidique, nous avons séparé 0,22 g d'un mélange glucose et fructose, 0,98 g de saccharose, 0,108 g de raffinose et 0,109 g de stachyose.

1° Le mélange glucose et fructose, avec prédominance de ce dernier, est identifié par chromatographie et formation de glucosazone.

2° Le saccharose est caractérisé par son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{20} + 65°,2$ (OH_2) et son hydrolyse par la fructosidase de levure et les acides en quantités équimoléculaires de glucose et fructose.

3° Le raffinose est identifié par son $[\alpha]_D^{20} + 120°,5$ et son hydrolyse : *a.* en fructose et mélibiose par la fructosidase; *b.* en galactose et saccharose par l'α-galactosidase du Café; *c.* en glucose, galactose et fructose par l'acide sulfurique 1 N en 3 h à 100°. L'hydrolysat acide est soumis à une chromatographie sur papier, découpage des bandes correspondant aux hexoses, élution et microdosage par le réactif cupro-alcalin; le rapport moléculaire galactose/glucose est de 1,08.

4° Le stachyose $[\alpha]_D^{20} + 146°$ est hydrolysé : *a.* par la fructosidase en fructose et manninotriose; *b.* par l'α galactosidase en galactose et raffinose; après contact prolongé le raffinose est scindé en galactose et saccharose; *c.* par l'acide sulfurique 1 N, le rapport moléculaire galactose/glucose est de 2,08 dans l'hydrolysat.

Le stachyose a été soumis à une méthylation suivie par une hydrolyse selon le protocole opératoire appliqué par Courtois et coll. ([5]), ([6]) aux galactosides du saccharose.

Nous avons ainsi caractérisé par chromatographie des quantités sensiblement équimoléculaires de : tétraméthyl-2.3.4.6-D-galactose, tétraméthyl-1.3.4.6-D-fructose, triméthyl-2.3.4-D-galactose et triméthyl-2.3.4-D-glucose. Ces dérivés méthoxylés d'hexoses furent les seuls obtenus; ils présentent la même mobilité chromatographique que les dérivés obtenus après méthylation complète puis hydrolyse d'un échantillon témoin de stachyose.

La nature des oligosaccharides composant le suc cortical ne peut donc mettre obstacle à la nutrition de *Ips typographus* L. et il semble que ce

soient les résines qui déterminent le stimulus répulsif exercé par *Pseudotsuga douglasii*. En effet, en éliminant les résines par un solvant tel que l'acétone, on facilite nettement l'installation des Insectes sans que la nutrition subisse de perturbation.

Nos expériences réalisées en forêt autorisent d'autre part les conclusions suivantes :

1. En France, *Pseudotsuga douglasii* oppose une résistance naturelle aux attaques d'*Ips typographus* L. car les insectes ne s'installent jamais d'eux-mêmes sur cette essence; les tests effectués révèlent au contraire une très nette préférence de l'espèce pour *Picea excelsa*.

2. Cependant, il est possible de provoquer l'installation expérimentale des larves et des adultes sur *Pseudotsuga douglasii* dont les constituants essentiels (glucides) assurent la nutrition normale des insectes.

3. L'infection expérimentale est plus facile à réaliser sur les arbres souffreteux dont la pression osmotique corticale ne dépasse pas 6,5 atm. mais en règle générale *Pseudotsuga douglasii* se caractérise par un optimum osmotique légèrement plus élevé que celui des autres essences. C'est pourquoi nous pensons que chez les arbres vigoureux une réaction de la cellule végétale doit gêner la pénétration des insectes.

4. En raison de sa résistance naturelle, cette essence offre un très grand intérêt économique et mérite d'être introduite en futaie jardinée dans les peuplements de *Picea* et d'*Abies* pour limiter l'extension des *Scolytidæ*.

(*) Séance du 25 juillet 1960.
(1) C. CHARARAS, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1653.
(2) C. CHARARAS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3612.
(3) C. CHARARAS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1407.
(4) C. CHARARAS, *Rev. Path. Vég. Ent. Agr.*, 38, 1959, n° 4.
(5) J. E. COURTOIS, P. LE DIZET et F. PETEK, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 1261.
(6) J. E. COURTOIS, G. DILLEMANN et P. LE DIZET, *Ann. Pharm. franç.*, 18, 1960, p. 17.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Pharmacie de Paris et Laboratoire de Zoologie de l'Institut National Agronomique.*)

BIOLOGIE. — *Étude comparative de l'action de la réserpine et d'un de ses esters, la syrosingopine, sur le tractus génital et les glandes endocrines de la Ratte.* Note (*) de M. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

La syrosingopine qui a des effets hypotenseurs sensiblement analogues à ceux de la réserpine et de la déserpidine mais dont les propriétés sédatives sont très faibles a seulement une influence discrète, même à fortes doses, sur le système endocrine du Rat.

Des observations antérieures nous ont permis de montrer que certains alcaloïdes du Rauwolfia, tels que la réserpine, la déserpidine et la rescinamine modifient chez le Rat le fonctionnement hypophyso-génital. Ces trois substances sont des hypotenseurs et ont en commun une action sédative sur les centres nerveux supérieurs. Le rôle bien connu de l'hypothalamus dans les régulations organiques suggérait que les retentissements endocriniens de ces substances pourraient être liés à leur effet sédatif.

Les propriétés sédatives et hypotensives de la réserpine ayant pu être dissociées par hydrolyse et réestérification par l'acide carbéthoxysyringique nous avons examiné l'action sur les glandes endocrines du composé ainsi obtenu, le carbéthoxysyringate de réserpate de méthyle ou syrosingopine.

Les expériences ont été faites sur des rattes Wistar, âgées de 4 mois-4 mois et demi, pesant en moyenne 220 g. Le cycle œstral a été contrôlé pendant les trois semaines qui précédèrent le traitement et seules, les rattes ayant des kératinisations vaginales régulièrement espacées de 4 jours, furent retenues.

Deux séries d'expériences furent faites : chacune d'elle, comportait trois lots de 15 rattes : un lot témoin, un lot traité par la réserpine et un lot traité par la syrosingopine. Pour la première série le traitement a duré 20 jours : la réserpine a été donnée à la dose quotidienne de 150 μg/kg et la syrosingopine à la dose de 500 μg/kg. Pour la deuxième série le traitement a duré 40 jours, les doses quotidiennes ont été de 250 μg/kg pour la réserpine et de 1000 μg/kg pour la syrosingopine.

Les répercussions de ces deux substances sur le système endocrine ont été suivies par des frottis vaginaux quotidiens et par l'examen histologique du tractus génital et des glandes endocrines.

L'administration de réserpine perturbe le cycle œstral comme l'ont signalé dès 1954-1955 Gaunt et coll. (1) et nous-mêmes (2). Trois à quatre jours après l'institution du traitement la kératinisation vaginale fait place à un état de diœstrus presque permanent. Avec les deux doses employées 80 % des rattes eurent des œstrus espacés de 12 à 18 jours. Le déséquilibre hormonal se traduit au niveau du tractus génital par une diminution pondérale de l'ovaire de 20 % chez les rattes sacrifiées

après 20 jours et de 32 % chez celles traitées 40 jours. L'atrophie de l'utérus est proportionnée à celle de l'ovaire mais généralement plus intense. L'examen histologique révèle au niveau de l'ovaire une atrésie folliculaire et une involution prématurée des corps jaunes. L'atrophie de

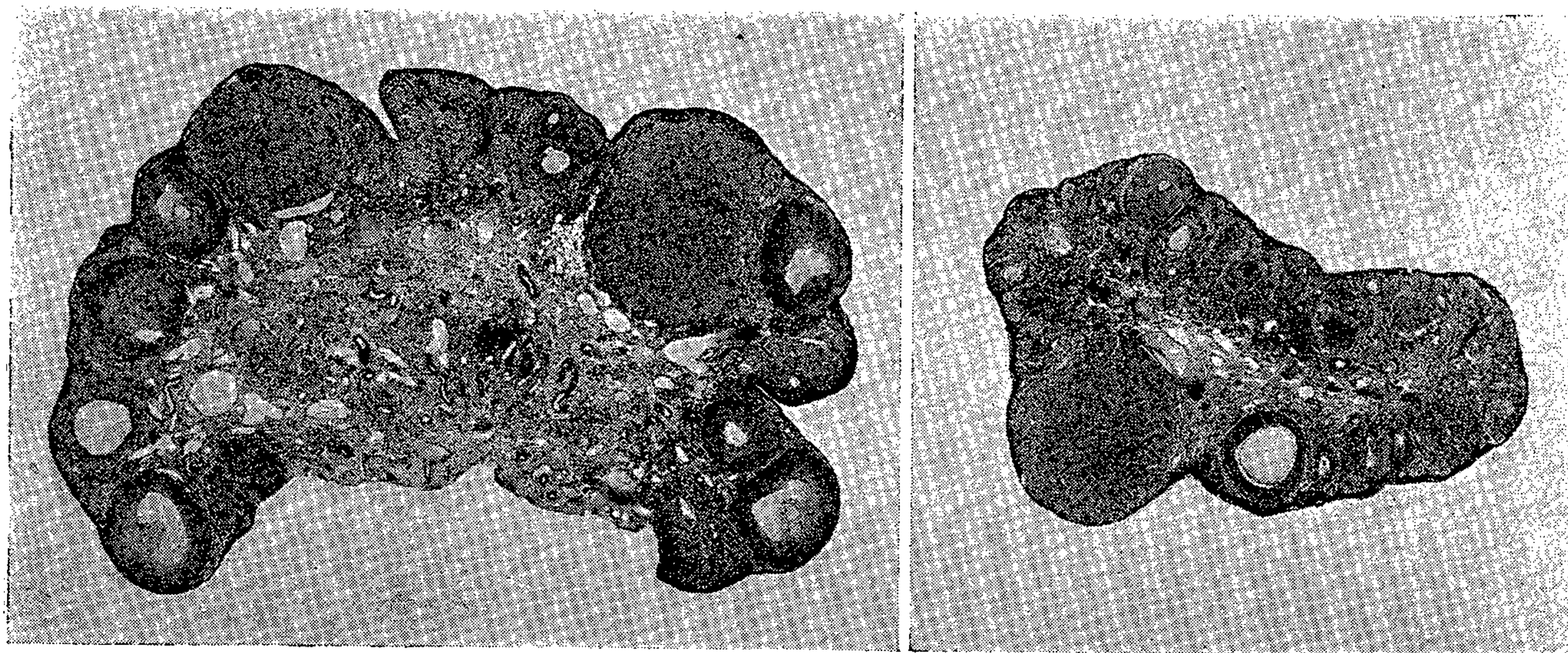


Fig. 1. — *A gauche,* ovaire d'une ratte traitée par la syrosingopine avec nombreux follicules et corps jaunes fonctionnels. *A droite,* ovaire atrophié d'une ratte traitée par la réserpine.

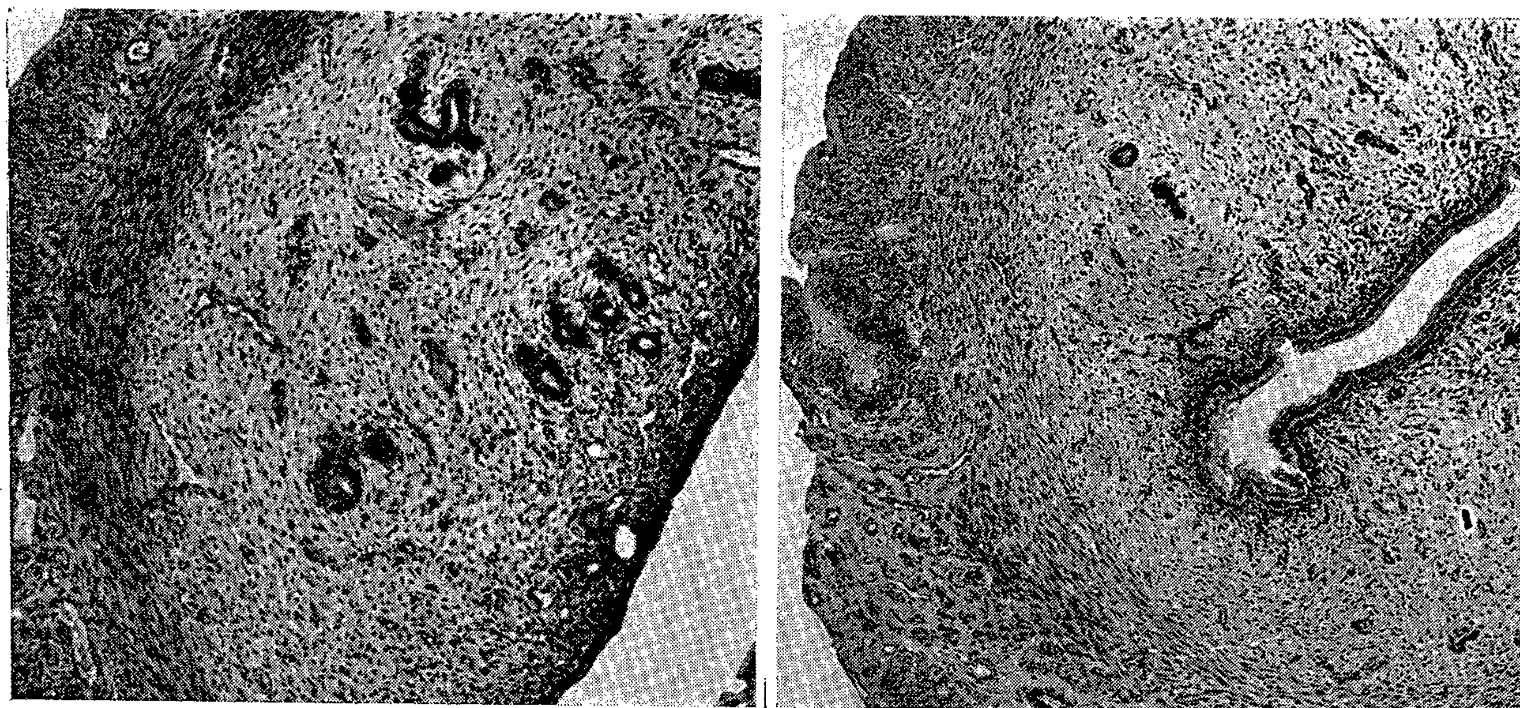


Fig. 2. — *A gauche,* utérus d'une ratte traitée par la syrosingopine avec glandes bien développées et chorion œdémateux. *A droite,* utérus atrophié avec chorion compact d'une ratte traitée par la réserpine.

l'utérus, le faible développement de ses glandes et l'aspect compact du chorion témoignent d'une déficience progestéronique. Le vagin est dans 75 % des cas mucifié. Les glandes mammaires sont le siège d'une forte stimulation, les acini forment des plages très vastes et renferment dans leur lumière une abondante sécrétion de colostrum qu'on retrouve également dans les canaux galactophores dilatés.

La surrénale et la thyroïde conservent un aspect sensiblement normal. La structure du lobe antérieur de l'hypophyse est, comme nous l'avons

signalé ([3]), toujours modifiée. La dégranulation des cellules éosinophiles s'accompagne d'une augmentation numérique des petites cellules basophiles.

Si la réserpine a une action très nette et constante sur le système hypophyso-génital il n'en est pas de même pour la syrosingopine. En effet cette substance tout en ayant été administrée à des doses quatre fois plus élevées que la réserpine, a perturbé le cycle œstral seulement chez 25 % des animaux et cela d'une façon moins marquée que la réserpine. Dans les cas les plus nets les kératinisations vaginales ont été espacées de 8 à 10 jours. Les poids des ovaires et des utérus ne sont pas modifiés. L'étude histologique montre que l'ovaire conserve un aspect sensiblement normal avec corps jaunes fonctionnels richement vascularisés et follicules à différents stades de leur évolution (*fig.* 1). Seuls les processus d'atrésie folliculaire et l'étendue des plages de l'interstitiel sont parfois plus importants que chez les témoins. L'utérus a des glandes bien développées et un chorion œdémateux comme chez les rattes témoins (*fig.* 2). Le vagin est généralement kératinisé, dans 12 % des cas on note cependant une tendance à la mucification. Les réactions de la glande mammaire sont plus nettes et surtout plus constantes : elles se traduisent par un développement lobulo-alvéolaire moyen et dans quelques cas par la présence de rares gouttelettes de colostrum dans les canaux galactophores.

Mais la stimulation des glandes mammaires est toujours faible surtout lorsqu'on la compare à celle produite par la réserpine. D'ailleurs, l'examen de l'antéhypophyse des rattes traitées par la syrosingopine ne révèle pas de modifications cytologiques, indicatrices d'une libération de prolactine. L'hypophyse présente en effet une structure sensiblement normale, il en est de même pour la surrénale et la thyroïde.

Les expériences qui viennent d'être rapportées montrent que la syrosingopine n'exerce qu'une très faible influence sur le système endocrine, fait qui contraste avec les réactions très importantes produites par la réserpine, la déserpidine et à un moindre degré par la rescinamine ([4]). Cette différence d'action est probablement liée au très faible pouvoir sédatif de la syrosingopine. Il semble donc exister des relations de cause à effet entre l'action qu'exercent sur les centres nerveux les corps étudiés et leurs répercussions endocrines. Ces résultats sont en faveur du mécanisme d'action central de la réserpine.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) R. Gaunt, A. Renzi, N. Antonchak, G. J. Miller et M. Gilman, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 59, 1954, p. 22.

([2]) L. Mercier-Parot et H. Tuchmann-Duplessis, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1935.

([3]) H. Tuchmann-Duplessis, *Presse Médicale*, 94, 1956, p. 2189.

([4]) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 29.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine de Paris.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Disposition, structure et mode d'action de la glande androgène d'*Asellus aquaticus *L.* (*Crustacé Isopode*). Note (*) de Mme **Marie-Louise Balesdent-Marquet**, transmise par M. Louis Fage.

La glande androgène d'*Asellus aquaticus* L., placée contre la partie postérieure des canaux déférents et contre leur partie antérieure jusque sur les utricules testiculaires, peut présenter une réduction poussée de l'une ou de l'autre région. L'action masculinisante de cette glande sur la femelle est constante, que ce soit la région proximale ou la région distale des tractus génitaux qui soit implantée; elle se manifeste par un développement rapide des caractères sexuels externes ♂, même en l'absence d'apparition de la spermatogenèse et par une dégénérescence poussée des ovaires.

En 1958 ([1]), j'ai montré expérimentalement pour la première fois chez les Isopodes qu'il existait chez *Asellus aquaticus* L. une glande « anatomiquement différente mais de structure comparable » à l'organe découvert et décrit en 1954 par H. Charniaux-Cotton ([2]) sur l'Amphipode *Orchestia gammarella.*

Quelques mois plus tard, J. J. Legrand ([3]) étudie l'aspect de greffons testiculaires implantés à des femelles de *Porcellio dilatatus* et *Armadillidium vulgare* masculinisées ou non, et en déduit que le tissu androgène des Oniscoïdes supérieurs doit être localisé dans les filaments suspenseurs des testicules.

Récemment, J. J. Legrand et P. Juchault ont signalé la place et la forme des glandes androgènes de 28 espèces d'Oniscoïdes ([4]), et les ont étudiées chez *Sphæroma serratum* ([5]).

A. Veillet et C. Remy ([6]) viennent de suivre les modifications de cette glande chez *Anilocra physodes* au cours du changement de sexe que subit cet Isopode.

La présente Note a pour objet de souligner les variations d'importance et de forme que subissent les deux régions principales de cette glande d'un individu à l'autre, et la constance de l'action masculinisante de l'une ou l'autre de ces régions.

Morphologie. — Les appareils génitaux de 30 mâles, choisis en période de repos ou d'activité sexuelle, ont été colorés *in toto* au carmin après dissection ou au trichromique de Masson après coupes sériées d'Aselles entiers ou de tractus isolés.

Chez ces Aselles, la glande androgène est extrêmement réduite et morcelée et sa place variable. Le cordon principal, généralement présent en avant de l'angle que forme chaque canal déférent dans le 7e péréionite a déjà été décrit; je lui ai trouvé 100 μ de long dans un cas seulement, mais presque toujours beaucoup moins. Sur la partie moyenne du canal déférent, on peut observer des groupes de deux ou trois cellules androgènes. C'est dans la région antérieure du tractus, au niveau des confluents des utricules avec le canal ou bien à leur surface qu'on rencontre des amas

plus importants d'une dizaine de cellules en moyenne; dans un seul cas j'ai trouvé à cet endroit un cordon de 50 μ de long contenant une à cinq cellules en largeur. En outre, la glande androgène de ces Aselles n'est pas symétrique; ses fractions postérieures ou antérieures peuvent indépendamment être réduites à quelques cellules.

Les caractéristiques structurales communes à ces glandes androgènes sont les suivantes : noyaux sphériques de 6 à 10 μ de diamètre, chromatine abondante en granulations épaisses réparties uniformément ou à la périphérie du noyau, basophilie très marquée du cytoplasme. De plus, elles sont placées au voisinage immédiat d'une ou plusieurs énormes cellules (diamètre nucléaire de 15 à 30 μ) qui forment des excroissances à la surface du canal déférent ou des testicules et dont le cytoplasme est aussi basophile que celui des cellules androgènes. Je ne pense pas, comme J. J. Legrand et P. Juchault ([4]) le font pour certains Oniscoïdes, qu'on puisse considérer ces énormes cellules comme androgènes; ce serait donner le même rôle à toutes celles qui ont les caractéristiques histologiques semblables et qui forment en particulier le canal déférent chez l'Aselle; or, l'expérience montre que le canal déférent est sans effet androgène.

Mode d'action. — Actuellement, 149 femelles ont survécu à l'implantation d'une fraction de tractus génital ♂; les utricules testiculaires, le canal déférent les reliant entre eux et les cellules androgènes ou supposées telles, placées à leur surface ont été greffées sur 78 femelles; les portions moyennes des canaux déférents sur 7 femelles; la région de l'angle que fait le canal déférent dans le 7ᵉ péréionite et les cellules voisines sur 64 femelles.

Malgré une mortalité assez grande, les résultats sont les suivants : La région moyenne est restée sans effet androgène. Les fractions proximales ou distales du tractus, *indifféremment* ont provoqué sur les femelles ayant effectué plus de deux mues, 20 masculinisations externes, huit arrêts de fonction ovarienne sans masculinisation apparente; quatre femelles sont restées sans réaction après plusieurs mois d'élevage.

L'apparition des caractères sexuels externes ♂ chez la femelle est extrêmement rapide, et en période de repos ou d'activité sexuelle, suit toujours ce processus : A la 1re ou 2e mue post-opératoire, arrêt de la ponte et de la formation des oostégites fonctionnelles, naissance des pléopodes I sous forme de bourgeons mono-ou biarticulés, réduction des pléopodes II avec apparition d'un exopodite. A la 3e ou 4e mue, les pléopodes I ont acquis la taille normale, leur sympodite porte un ou deux crochets et l'exopodite l'encoche de son bord externe; les pléopodes II ont réduit leur sympodite, formé un exopodite biarticulé avec les mêmes soies que les mâles véritables et un endopodite caractéristique en forme d'ampoule avec son apophyse interne; les pénis naissent sur le 7e sternite.

L'étude histologique des femelles masculinisées montre constamment une réduction rapide du nombre et de la taille des oogonies et des cellules folliculeuses des ovaires. Deux mois déjà après la greffe (à 18°), les ovaires sont plats, avec de rares oogonies et une mince paroi conjonctive plissée.

Dans un cas, j'ai trouvé des ovaires avec des spermatogonies. L'apparition rapide des caractères sexuels externes peut donc se manifester en l'absence totale de développement spermatogénétique. Dans les greffons le tissu sertolien persiste avec ses grosses cellules basophiles; les cellules androgènes plus petites sont difficiles à trouver au milieu du conjonctif qui entoure le greffon.

Conclusion. — L'étude des variations individuelles des différentes régions de la glande androgène d'*Asellus aquaticus* montre combien les précisions de taille et de forme qu'on peut donner après l'observation d'un petit nombre d'exemplaires sont peu significatives chez les Isopodes. Les territoires somatiques donnant naissance aux caractères sexuels ♂ répondent rapidement et activement à l'hormone sécrétée par la glande, tandis que les gonies réagissent dans le sens ♂ beaucoup plus tardivement et lentement. Il leur faut vraisemblablement un seuil d'hormone bien supérieur à celui qui agit sur l'hypoderme et les muscles.

(*) Séance du 25 juillet 1960.
(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 534.
(2) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 780 et *Ann. Sc. nat.*, 19, 1957, p. 411-560.
(3) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1238.
(4) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 764.
(5) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3401.
(6) *Bull. Soc. Sc. de Nancy*, juin 1960 (sous presse).

(*Institut de Biologie, Nancy.*)

PATHOLOGIE CELLULAIRE. — *Multiplication et fragmentation de la membrane nucléaire dans la cutiréaction à la tuberculine.* Note de M. **Jacques-Louis Binet**, transmise par M. Albert Policard.

Observation au microscope électronique d'images de multiplication et de fragmentation de la membrane nucléaire des cellules lympho-histiocytaires de la réaction cutanée à la tuberculine. Ces figures, qui sont à l'intérieur ou à l'extérieur du noyau, rappellent celles décrites dans certains œufs d'invertébrés et dans les cellules infectées *in vitro* par des virus.

La multiplication de la membrane nucléaire fut d'abord observée dans des œufs d'invertébrés à forte activité de synthèse ([1]). Ces images de « lamelles périodiques » ([9]) ou de « *annulate Lamellæ* » ([10]) étaient constituées par un dédoublement du feuillet externe de la membrane du noyau dont elles se séparent par exfolliation ([5]). Ce même phénomène fut ensuite constaté sur des cellules en culture infectées par certains virus ([4]). L'herpès ([8]), l'adénovirus type 3 ([6]), ([7]) et type 10 ([2]) peuvent provoquer des aspects nucléaires identiques dans les cellules amniotiques ou de la souche He La. Une expérience tout à fait différente nous a permis de retrouver des figures semblables : la réaction cutanée à la tuberculine.

Une biopsie cutanée a été prélevée chez l'Homme 48 h après scarification et dépôt d'une goutte de tuberculine brute de l'Institut Pasteur. Deux témoins ont été étudiés : la peau du même sujet après scarification, mais sans adjonction de tuberculine et la cutiréaction négative d'un cobaye. Ces trois échantillons ont été fixés 2 h dans le liquide de Palade à température du laboratoire, lavés 15 mn, puis déshydratés et inclus.

La multiplication et la fragmentation de la paroi nucléaire n'apparaît que dans les cellules lympho-histiocytaires de la cutiréaction positive, envahissant le derme et réalisant de véritables infiltrats périvasculaires. Elle n'a été notée sur aucun des deux témoins.

Autour du noyau on observe plusieurs feuillets, continus ou fragmentés, formant des sacs ou des vésicules, parallèles à la limite nucléo-cytoplasmique. Ils réalisent des aspects différents : intranucléaires, ils dessinent une succession de lignes, à égale distance l'une de l'autre, bien visible près du bord, de plus en plus difficiles à reconnaître quand on s'éloigne de celui-ci; extranucléaires, ils peuvent rester parallèles à la paroi du noyau; ailleurs enfin, ils ne lui semblent rattachés que par une extrémité et décrivent des images sinueuses, variables selon l'incidence de la coupe. Le noyau des cellules réactionnelles présente souvent des invaginations ou, au contraire, des expansions sessiles. Ces deux formations sont souvent bourrées de feuillets et de vésicules dérivant de la membrane nucléaire.

Dans le cytoplasme, loin du noyau, ces fragments sont difficiles à suivre. Ils ne semblent pas pouvoir être identifiés avec les éléments décrits par Kajikawa (3) dans les hitiocytes de la peau de souris, et dont aucun rapport avec le noyau n'a été signalé.

La signification de cette fragmentation nucléaire dans la réaction d'allergie de type retardé reste inconnue.

(1) B. A. AFZELYUS, *Exp. Cell. Res.*, 8, 1955, p. 147.
(2) M. B. GREGG et C. MORGAN, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 539.
(3) K. KAJIKAWA et R. HIRONO, *J. Electromicr.*, 8, 1960, p. 50.
(4) S. A. LUSE et M. G. SMITH, *J. Exp. Méd.*, 107, 1958, p. 623.
(5) R. W. MERRIAM, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 5, 1959, p. 117.
(6) C. MORGAN, C. HOWE, H. M. ROSE et D. H. MOORE, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 351.
(7) C. MORGAN, H. M. ROSE et D. H. MOORE, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 68, 1957, p. 302.
(8) C. MORGAN, H. M. ROSE, M. HOLDEN et E. P. JONES, *J. Exp. Méd.*, 111, p. 643.
(9) L. I. REBHUN, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 93.
(10) H. SWIFT, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, suppl. 1956, p. 415.

(*Laboratoire de Recherches du Centre National de Transfusion Sanguine et Centre de Recherches sur les maladies du sang, Hôpital Saint-Louis.*)

BIOLOGIE MOLÉCULAIRE. — *Aspects de la structure électronique du rétinène et de ses isomères d'intérêt biologique.* Note (*) de Mmes **Hélène Berthod** et **Alberte Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode du champ moléculaire self-consistant dans l'approximation de Pariser et Parr ([1]) a été utilisée pour l'étude de la structure électronique du néo-*b* rétinène (11 cis), isomère associé à l'opsine dans la rhodopsine, de l'iso-*a* rétinène (9 cis), isomère associé à l'opsine dans l'iso-rhodopsine, de l'isomère entièrement trans associé à l'opsine dans la lumi- et la méta-rhodopsine et dans l'indicateur jaune, ainsi que des néo-*a* (13 cis), néo-*c* (11-13 di-cis) et iso-*b* (9-13 di-cis), trois isomères qui ne paraissent pas pouvoir s'associer à l'opsine ([2]).

La figure présente la distribution des charges électriques et des indices de liaison dans ces six isomères et le tableau I, les énergies de leurs orbitales moléculaires, la plus haute occupée et la plus basse libre. Nous avons évalué également et reproduit dans la dernière colonne du tableau I la valeur de l'énergie d'ionisation du doublet libre de l'oxygène terminal de ces différents isomères, calculée d'après la formule de Nakajima et Pullman ([3]).

Tableau I.

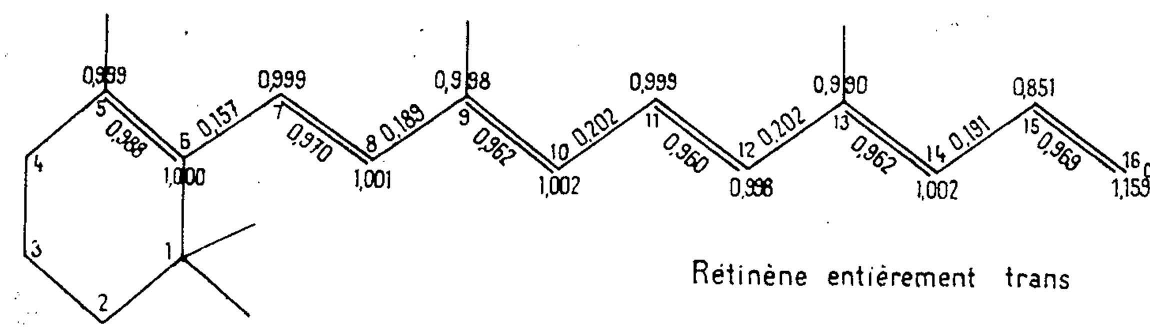
Isomères.	Énergie de l'orbitale — la plus haute occupée (eV).	la plus basse libre (eV).	Potentiel d'ionisation du doublet libre de l'O terminal (*).
All-trans	—0,090	0,940	—1,02
néo-*b*	—0,090	0,940	—1,02
iso-*a*	—0,090	0,940	—1,02
néo-*a*	—0,088	0,943	—1,04
néo-*c*	—0,088	0,943	—1,04
iso-*b*	—0,088	0,943	—1,04

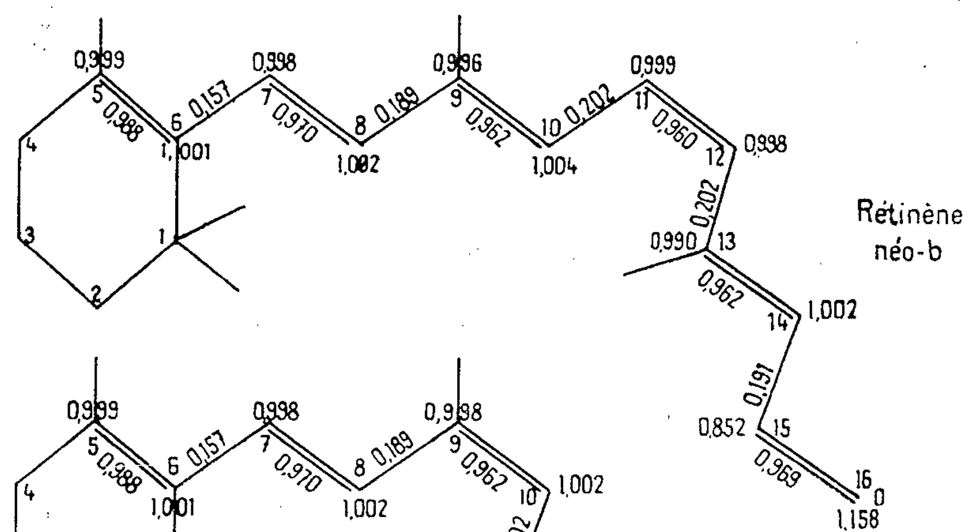
(*) Ce potentiel est donné par : $\mathrm{Ctc} + \sum_{p \neq d} Q_p(dd, pp)$.

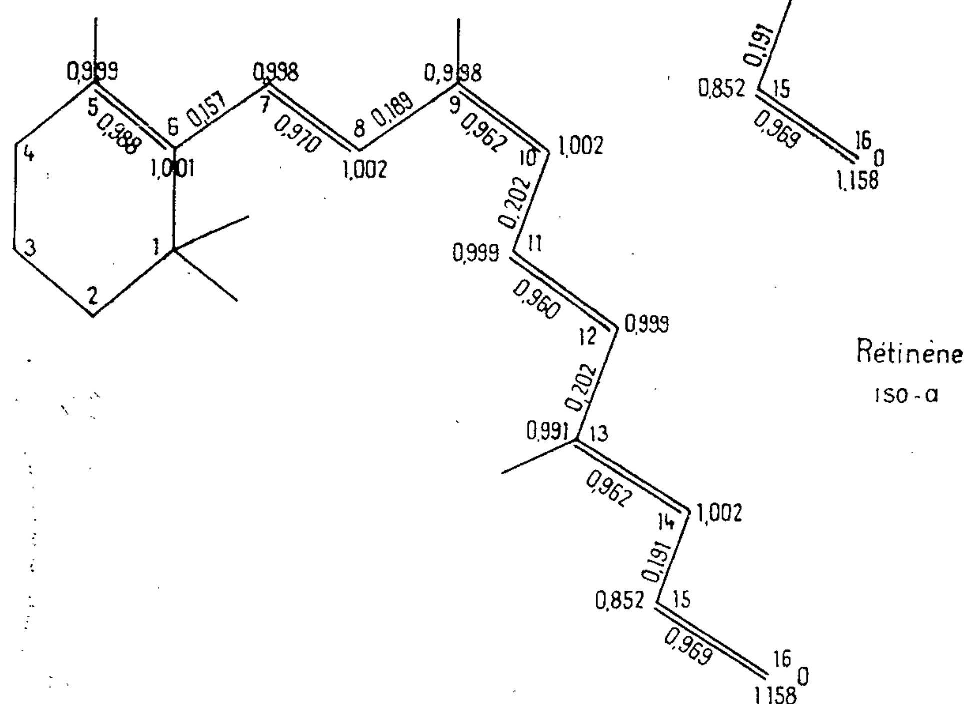
Le nombre donné dans la colonne représente $\sum_{p \neq d} Q_p(dd, pp)$.

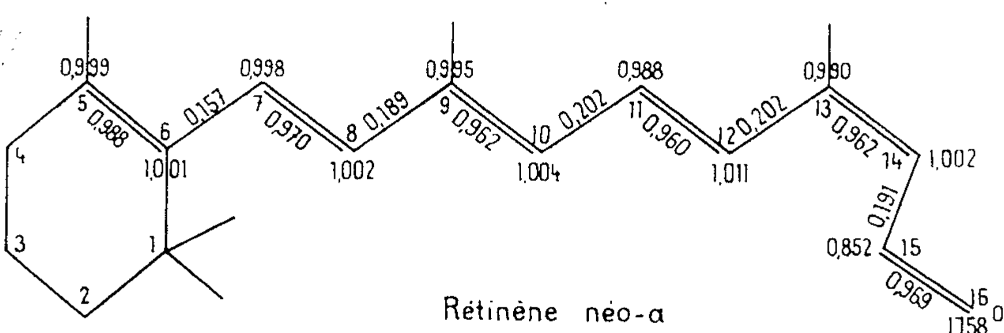
L'examen de ces résultats met en évidence certaines différences structurales entre les isomères actifs et les isomères inactifs. Ainsi les potentiels d'ionisation du doublet libre de l'oxygène sont dans l'ensemble plus élevés pour les isomères actifs. Il en est de même pour les niveaux des énergies des orbitales, la plus haute occupée et la plus basse libre, qui sont plus élevés pour les isomères inactif.

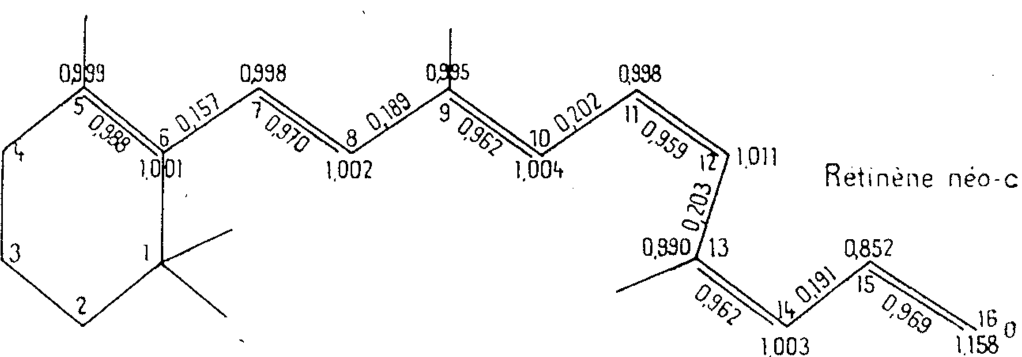
D'autre part, on constate dans les trois isomères actifs une curieuse anomalie dans la distribution des charges électriques. Ainsi dans ces

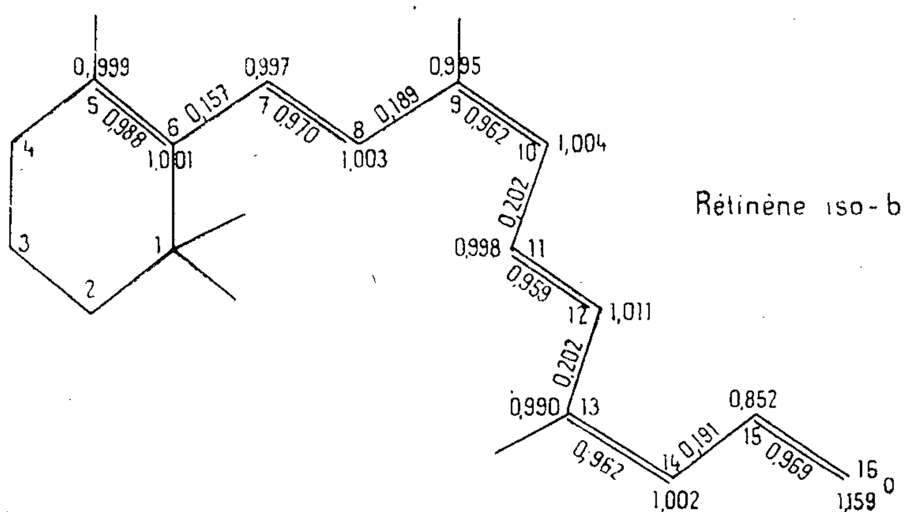

Rétinène entièrement trans


Rétinène
néo-b


Rétinène
iso-a


Rétinène néo-a


Retinène néo-c


Rétinène iso-b

isomères, les deux atomes constituant la liaison C_{11}—C_{12} sont formellement positifs, alors que d'une façon générale on observe pour toutes les autres liaisons de ces isomères et pour toutes les liaisons des isomères inactifs une alternance régulière des charges formelles positives et négatives.

On remarque finalement que c'est la liaison C_{11}—C_{12}, autour de laquelle la photoisomérisation est la plus facile (4) et autour de laquelle est construit l'isomère néo-*b*, qui a, parmi les liaisons « doubles », l'indice de liaison le plus faible.

Ces différences de structure entre les isomères actifs et inactifs sont faibles. Elles peuvent néanmoins traduire des variantes structurales plus importantes. Une publication séparée discutera la signification de ces résultats en relation avec le problème de la vision scotopique.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.

(2) R. A. Morton et G. A. J. Pitt, *Visual Pigments, Progress in the Chemistry of organic natural products*, edited by L. Zechmeister, 14, 1957, p. 244; A. Kropf et R. Hubbard, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 74, 1958, p. 266; R. Hubbard et A. Kropf, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 81, 1959, p. 388.

(3) T. Nakajima et A. Pullman, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 793.

(4) R. Hubbard, R. I. Gregerman et G. Wald, *J. Gen. Phys.*, 36, 1953, p. 415; R. Hubbard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4662.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action des radicaux libres hydroxyles sur les acides aminés.* Note (*) de MM. **Claude Nofre, André Cier, Christian Michou-Saucet** et **Jean Parnet**, transmise par M. Henri Hermann.

Le système peroxyde d'hydrogène — pyrophosphate ferreux réagit sur les acides aminés aliphatiques ou aromatiques en donnant de nombreux dérivés parmi lesquels figurent des métabolites biologiques de ces substrats qui résultent à la fois de l'hydroxylation et de l'attaque oxydative des chaînons carbonés.

La place qui semble devoir revenir en Biologie aux réactions radicaliques et les résultats que deux d'entre nous ont déjà obtenus en faisant réagir sur divers substrats ([1]), ([6]) des systèmes producteurs de radicaux libres hydroxyles nous ont incités à étudier leur action sur les acides aminés.

Les radicaux libres ont été engendrés par un réactif de Fenton modifié, l'ion ferreux étant chélaté par le pyrophosphate de sodium.

La chélation du fer est nécessaire car elle exalte son pouvoir catalytique et permet en outre sa solubilisation au pH optimal de la réaction, voisin de 7,2, en évitant toute réaction parasite entre les ions ferriques et les produits formés ([1]). L'éthylènediamine tétracétate disodique (EDTA) qui sensibilise également le réactif de Fenton ([1]) ne peut être utilisé dans le cas particulier des acides aminés; les radicaux oxydants attaquent en effet l'EDTA qui se dégrade, au moins partiellement, en donnant du glycocolle.

La réaction est effectuée à 37° C, en tampon phosphate 0,067 M de pH 7,2 : l'acide aminé (3 mM), le chélate ferreux $P_2O_7Na_2Fe$ (II) (6 mM) et le peroxyde d'hydrogène (12 mM) sont mis en contact pendant des temps variables compris entre 30 mn et 4 h.

Les acides aminés sont séparés du milieu réactionnel sur colonne de permutite 50 puis élués par l'hydroxyde d'ammonium N. Lors de l'étude du devenir de la chaîne latérale des acides aminés aromatiques, les dérivés aromatiques sont éliminés avant le passage sur la colonne par adsorption sur charbon. L'acide β-indolacétique est extrait en milieu acide par l'éther éthylique privé de peroxydes.

Les différents produits sont identifiés par chromatographie descendante sur papier Whatman n° 1. Les dérivés de la phénylalanine sont séparés à l'aide du système solvant *n*-butanol-acide acétique-eau (78 : 5 : 17) utilisé en technique monodimensionnelle ou en bidimensionnelle par couplage avec du phénol saturé d'eau en atmosphère ammoniacale. Ce dernier solvant permet aussi de séparer les aminoacides aliphatiques. Les dérivés du tryptophanne ont été isolés en bidimensionnelle grâce aux systèmes solvants *n*-butanol-acide acétique-eau (4 : 1 : 5) et solution aqueuse de

chlorure de potassium à 20 % (*p*/*v*); les acides indolacétique et 5-hydroxyindolacétique par le système benzène-acide propionique-eau (100 : 70 : 5).

Les corps sont révélées par la ninhydrine pour les acides aminés, par le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde pour les substances indoliques ou grâce à la fluorescence caractéristique qu'ils présentent en lumière ultraviolette, enfin par l'acide sulfanilique diazoté pour certains dérivés phénoliques.

Différents dérivés d'oxydation et d'hydroxylation ont pu être identifiés parmi les produits formés.

Par action du système, l'alanine s'hydroxyle en sérine qui est elle-même oxydée en glycocolle. L'acide aspartique est décarboxylé, avant ou après hydroxylation en acide hydroxyaspartique, avec formation d'alanine et de sérine; l'homosérine est oxydée en acide aspartique. La thréonine conduit à l'acide hydroxyaspartique, à la sérine et au glycocolle. L'acide α-aminobutyrique s'hydroxyle en thréonine et en homosérine. L'ornithine est oxydée en acide aspartique, β-alanine et glycocolle, et désaminée en acide glutamique qui conduit à l'acide aspartique, à l'acide α-aminobutyrique et à leurs dérivés de dégradation.

La phénylalanine est hydroxylée en *o*-, *m*-, et *p*-hydroxyphénylalanines. Mais la réaction ne se limite pas aux dérivés monohydroxylés qui s'hydroxylent à leur tour : l'*o*-tyrosine en 2.3- et 2.5-dihydroxyphénylalanines, la *m*-tyrosine en 2.3-, 2.5- et 3.4-dihydroxyphénylalanines, la *p*-tyrosine en 3.4-dihydroxyphénylalanine. Il se forme dans tous les cas des mélanines.

Le tryptophanne conduit au 5-hydroxytryptophanne et à une substance qui peut correspondre au dérivé 7-hydroxy (absence de témoin). Le noyau indolique est également attaqué : c'est ainsi qu'il se forme de la cynurénine et les 3- et 5-hydroxycynurénines à partir du tryptophanne, la 5-hydroxycynurénine à partir du 5-hydroxytryptophanne.

La cynurénine elle-même est hydroxylée en 3- et 5-hydroxycynurénines, on retrouve en même temps, entre autres produits, deux dérivés qui ont été identifiés comme les acides cynurénique et xanthurénique.

L'acide cynurénique peut, semble-t-il, être considéré comme une étape intermédiaire de la formation de ce dernier acide : employé comme substrat, il est, lui aussi, hydroxylé en acide xanthurénique.

Par contre, les acides anthranilique, 3- et 5-hydroxyanthraniliques n'ont pas été retrouvés parmi les produits de dégradation.

L'hydroxylation du noyau aromatique peut s'observer sur d'autres substances indoliques : l'acide β-indolacétique notamment conduit, à côté d'autres produits, à l'acide 5-hydroxyindolacétique. Cette réaction n'a cependant pas lieu dans tous les cas, la 5-hydroxytryptamine ne se forme pas à partir de la tryptamine traitée dans les mêmes conditions.

Les chaînes latérales de la phénylalanine, du tryptophanne et de la cynurénine ont un sort commun; à partir de ces substrats, nous avons

identifié en effet les acides aminés aliphatiques suivants : glycocolle, sérine, alanine et acide aspartique.

On peut conclure de ces résultats que les produits formés par action du réactif de Fenton sur les acides aminés s'identifient souvent à ceux obtenus par action du système d'Udenfriend ([2]), ([5]) ou des radiations ionisantes ([3]), ([4]), ([7]). Ces faits témoignent de l'analogie de mécanismes qu'il est possible d'intégrer, en définitive, en un seul et même concept, celui de l'attaque par processus radicalique.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) A. Cier et C. Nofre, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1523.
(2) C. E. Dalgliesh, *Arch. Biochem. Biophys.*, 58, 1955, p. 214.
(3) G. G. Jayson, G. Scholes et J. Weiss, *Biochem. J.*, 57, 1954, p. 386.
(4) J. Kopoldová, J. Koloušek, A. Babický et J. Liebster, *Proc.* 2nd *U. N. intern. Conf. peaceful uses of atomic energy*, Geneva, 22, 1958, p. 492.
(5) S. Lissitzky et M. Roques, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 521.
(6) C. Nofre, A. Revol et A. Cier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2638.
(7) C. Vermeil et M. Lefort, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 889.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique et Pharmacologie de la Faculté mixte de Médecine et Pharmacie de Lyon et Laboratoire de Chimie de la Section technique des Services de Santé,* 108, *boulevard Pinel, Lyon,* 3e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Existence de deux systèmes permettant l'incorporation des acides aminés dans les microsomes du foie de Rat.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Zalta**, Mlle **Françoise Lachurie** et M. **Shiro Osono**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'isolement d'un nouveau système d'incorporation des acides aminés à partir des microsomes du foie de Rat ([1]) suggère l'existence de plusieurs voies menant à l'incorporation des acides aminés dans ces particules, siège de synthèses protéiques.

C'est à l'étude des rapports entre ce système et celui qui a été décrit par Zamecnik ([2]) qu'est consacrée la présente Note. Cette étude a été effectuée en procédant à des expériences d'incorporation de longue durée, à l'aide de microsomes lavés selon la technique décrite ci-dessous et en présence d'inhibiteurs.

Matériel et méthodes. — Les microsomes sont préparés selon la technique décrite dans une Note précédente ([3]). Les culots des microsomes obtenus à partir d'un homogénat de volume V sont réunis, mis en suspension, dans une solution de saccharose 0,35 M et l'on amène à un volume v déterminé.

La moitié du volume de cette suspension est diluée avec la même solution de saccharose jusqu'au volume V/2. Cette suspension est traitée par l'homogénéiseur « Ultra-Turrax » et centrifugée 1 h dans la « Spinco » préparative modèle L, rotor 40 à 40 000 t/mn. Les culots sont mis en suspension et l'on amène au volume $v/2$. Ainsi, la quantité de microsomes contenue dans des volumes égaux de suspension des microsomes lavés et non lavés correspond à la même quantité de microsomes de l'homogénat.

Le « pH 5 enzyme » ([4]) est préparé à partir du surnageant de la première ultra-centrifugation. A 5 ml de ce surnageant on ajoute 250 μg d'acide ribonucléique soluble (S-ARN) extrait de levure et l'on ajuste le pH à 5 avec de l'acide acétique normal. On centrifuge; le culot est dissous dans une solution tampon trihydroxyméthylaminométhane HCl M/10 pH 7,5; la solution est centrifugée. On utilise le surnageant après détermination de la quantité de protéines. Toutes ces opérations sont faites à 0°.

Résultats. — Le tableau I indique le nombre de coups par minute correspondant à l'incorporation de leucine-C^{14} dans des quantités égales de suspension de microsomes lavés et non lavés, incubées pendant 30 et 120 mn, en présence et en absence de « pH 5 enzyme ».

On constate en général que pour les microsomes non lavés, en présence de « pH 5 enzyme », l'incorporation ne se poursuit pas au-delà de 30 mn. Les microsomes lavés se comportent en 30 mn comme les microsomes non lavés; par contre, en 2 h ils incorporent beaucoup plus, que ce soit en présence ou en absence de « pH 5 enzyme ».

TABLEAU I.

Microsomes		non lavés.				lavés.					
Inhibiteur				RNase (50 μg)	Chloramphénicol (50 μg)		RNase	Chloramphénicol (50 μg)		RNase	Chloramphénicol (50 mg)
pH 5 enzyme		0.	+	+	+	0.	0.	0.	+	+	+
Incubations durée A.	30 mn...	194	620	–	–	229	–	–	545	–	–
	120 » ...	199	548	–	–	1 340	–	–	1 120	–	–
B.	30 » ...	80	560	–	–	158	–	–	770	–	–
	120 » ...	158	770	–	–	1 865	–	–	1 325	–	–
C.	30 » ...	66	431	45	252	103	80	129	715	70	550
	120 » ...	67	320	48	375	770	648	115	785	111	610
D.	30 » ...	32	730	29	743	148	110	80	622	93	535
	120 « ...	156	608	118	576	237	171	128	995	149	857
E.	30 » ...	53	301	48	430	216	197	67	772	157	605
	120 » ...	485	508	284	432	8 400	8 000	570	5 300	4 160	1 250

Conditions d'incubation : 37°, durée indiquée.
pH 7,4; KCl, 0,06 M; $MgCl_2$, 0,005 M; leucine C^{14}, 0,25 μC (activité spéc., 600 μC/mg).
En présence de « pH 5 enzyme », on ajoute : phosphocréatine, 5 μM/ml; créatine kinase, ATP, 1 μM; GTP, 0,25 μM.
Les résultats sont exprimés en coups par minute pour la totalité de la quantité de microsomes mise en jeu dans chaque incubation (de l'ordre 1 à 3 mg). *Voir* texte.

Il est à noter que dans certains cas, dans les microsomes lavés (D), l'incorporation reste faible après une incubation de 2 h, en l'absence de « pH 5 enzyme ». Dans d'autres cas, cette incorporation peut être très élevée et se manifester de façon notable dans les microsomes non lavés (E).

On constate également que l'incorporation, qui ne dépend pas de la présence du « pH 5 enzyme », est inhibée par le chloramphénicol et est insensible à la ribonucléase (RNase), à l'inverse de l'incorporation qui dépend de la présence du « pH 5 enzyme ».

Discussion. — Le tableau II résume les caractéristiques essentielles du système décrit par Zamecnik et Hoagland (système I) et celui que nous avons mis en évidence (système II).

TABLEAU II.

Système I.

Dépend du « pH 5 enzyme »
Aminoacide + ATP ⇌ Aminoacyl-AMP + PP
Aminoacyl-AMP + SARN ⇌ Aminoacyl-SARN + AMP
Aminoacyl-SARN → transfert sur ribosomes dépendant de la présence de GTP
RNase : inhibition
Chloramphénicol : pas d'inhibition
Durée de l'incorporation 20 à 30 mn

Système II.

Indépendant du « pH 5 enzyme »
Pas d'activation sous forme aminoacyl-AMP
Incorporation liée à la présence d'un système enzymatique permettant l'échange entre nucléosides di- et tri-phosphates correspondants
Stimulation de l'incorporation par un mélange complet d'acides aminés en présence des quatre ribonucléosides triphosphates.
RNase : pas d'inhibition
Chloramphénicol : inhibition
Durée de l'incorporation 90 à 120 mn

Pour discuter les résultats obtenus, on peut envisager trois possibilités :

1° *Le système II contient des traces de* « pH 5 *enzyme* » *et de* S-ARN *suffi-*

santes pour obtenir une incorporation au cours d'incubations de longue durée. Ceci est peu probable puisque la RNase, qui coupe la chaîne des réactions du système I au niveau du S-ARN, n'inhibe pas le second système.

2° *Le système II correspond au processus terminal de l'incorporation dans le premier système.* Dans ce cas, en l'absence d'activation sous forme d'aminoacyl-AMP et de S-ARN, l'incorporation de l'acide aminé libre se ferait par échange, soit avec les acides aminés déjà incorporés, soit à une étape précédant l'incorporation.

L'incorporation dans le système II étant irréversible (1), il ne peut y avoir échange direct entre les acides aminés déjà incorporés et les acides aminés libres.

Si l'on ajoute au second système un mélange complet d'acides aminés non radioactifs, y compris de la leucine, il y a stimulation de l'incorporation de la leucine radioactive. Si l'on suppose qu'il se produit un échange au cours d'une étape précédant l'incorporation, il devrait y avoir dilution isotopique, donc diminution de l'incorporation et non stimulation.

3° *Le système II joue un rôle différent du système I.* Ceci nous paraît le plus vraisemblable, étant donné que le chloramphénicol inhibe le système II et non le système I.

Le système II présente de grandes analogies avec le système isolé à partir d'*Alcaligenes fæcalis*, par Beljanski (5). Ce dernier système est capable de former des liaisons peptidiques.

L'incorporation pourrait aboutir à des fractions protéiques différentes, ou bien, étant donnée l'existence de complexes nucléotides-polypeptides (6), on peut imaginer dans le schéma suivant, le rôle joué par le système II : l'ARN des microsomes constituerait le « moule ». Les nucléosides triphosphates pourraient être les intermédiaires entre acide nucléique et acides aminés, postulés en particulier par Crick et Watson (7). Ils s'ordonneraient grâce à des liaisons hydrogènes entre leurs bases et celles de l'ARN. L'énergie de liaison du phosphate terminal des nucléosides triphosphates étant utilisée pour la formation de liaisons peptidiques, les acides aminés provenant du transfert à partir du S-ARN, selon le schéma de Hoagland, serviraient de point de départ aux chaînes polypeptidiques. Cette possibilité est actuellement à l'étude.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) J. P. ZALTA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4058.
(2) P. C. ZAMECNIK et al., *J. Cell. Comp. Physiol.*, 47, sup. I, 1956, p. 81.
(3) J. P. ZALTA, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1443.
(4) M. B. HOAGLAND, E. B. KELLER et P. C. ZAMECNIK, *J. Biol. Chem.*, 218, 1956, p. 345. M. B. HOAGLAND, P. C. ZAMECNIK et M. L. STEPHENSON, *Biochim. Biophys. Acta*, 24, 1957, p. 215.
(5) M. BELJANSKI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 624.
(6) V. V. KOENIGSBERGER, C. O. VANDER GRINTEN et J. T. G. OVERBEEK, *Biochim. Biophys. Acta*, 26, 1957, p. 483.
(7) F. H. C. CRICK, *Symposia of Soc. for Experimental Biology*, 1958, p. 155.

(*École Pratique des Hautes Études, Laboratoire de Biochimie des Nucléoprotéines,* 13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la nature chimique des substances qui stimulent la formation des enzymes respiratoires chez la levure. Préparation de nouveaux composés actifs et spécificité d'action.* Note (*) de

MM. **Jacques Defaye**, **Piotr P. Slonimski**, Mlle **Gisèle Perrodin** et M. **Edgar Lederer**, présentée par M. Léon Binet.

Un traitement acide de différents monoses conduit à une fraction oligosaccharidique qui stimule l'adaptation respiratoire de la levure. Différents anhydro-sucres, présentant des analogies structurales avec le 2.5-anhydro L-idose (I) déjà trouvé actif dans ce test, se sont montrés tout à fait dénués d'activité.

Nous avons décrit précédemment (1) la préparation et l'identification partielle de substances présentant l'activité de « cofacteur E ». Ces substances stimulent la formation des enzymes respiratoires d'une levure qui se trouve dans un état non adaptable (2). Nous avons trouvé que l'amidon ou le D-glucose traités en milieu acide donnaient après chromatographie sur papier une « fraction A » active, qui ne migrait pas. L'hydrolyse acide de la « fraction A » obtenue à partir du glucose et décrite dans une précédente Note (1), avait fourni du glucose d'une part, et une substance de R_f 0,23 identifiée au 2.5-anhydro L-idose (I).

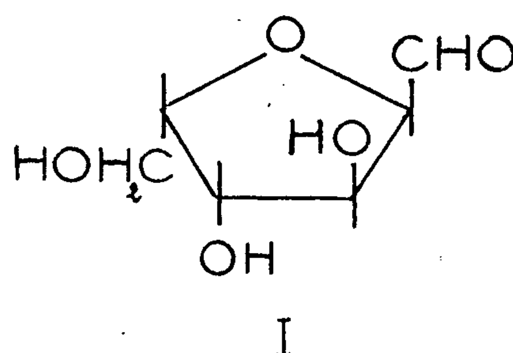
Le 2.5-anhydro L-idose, obtenu également par synthèse directe, présentait une activité semblable à celle de la « fraction A », bien qu'inférieure en valeur absolue (1). Dans le but d'étudier les rapports entre la structure chimique et l'activité biologique de « cofacteur E », nous avons éprouvé quelques dérivés de sucres présentant des analogies de structure avec le 2.5-anhydro L-idose. Les résultats montrent une haute spécificité d'action du 2.5-anhydro L-idose (I). En effet, la réduction de sa fonction aldéhyde conduit à un 2.5-anhydro L-iditol (II) biologiquement inactif; le 2.5-anhydro D-mannose (III) (3) qui est un stéréoisomère du 2.5-anhydro L-idose s'est montré dénué d'activité comme l'est également le 2.5-anhydro L-arabinose (IV) (4).

Les substances suivantes se sont également montrées dépourvues d'activité [en plus de celles déjà trouvées inactives précédemment (1)] : 1.6-anhydro β-D-idopyranose (7), 1.6-anhydro α-D-galactopyranose (7), 1.6-anhydro β-D-galactopyranose (7), 1.6-anhydro β-D-gulopyranose (7), 1.6-anhydro β-D-altropyranose (7), 1.6-anhydro β-D-mannopyranose (7), 1.7-anhydro D-*glycero*-β-D-*gulo*-heptulopyranose (7), 2.7-anhydro β-D-*altro*-heptulopyranose (7), 2.7-anhydro β-D-*gluco*-heptulopyranose (7), 2.7-anhydro β-D-*ido*-heptulopyranose (7), 2.7-anhydro β-L-*gulo*-heptulopyranose (7), 2.7-anhydro β-D-*manno*-heptulopyranose (7), méthyl β-D-3-oxo-glucopyranoside (7), α-éthyl 2.5-anhydro L-arabofuranoside (5), méthyl

3.5-anhydro D-xylofuranoside ([6]), 3.5-anhydro D-xylofuranose ([6]), aldéhyde glycolique, D-glycéraldéhyde.

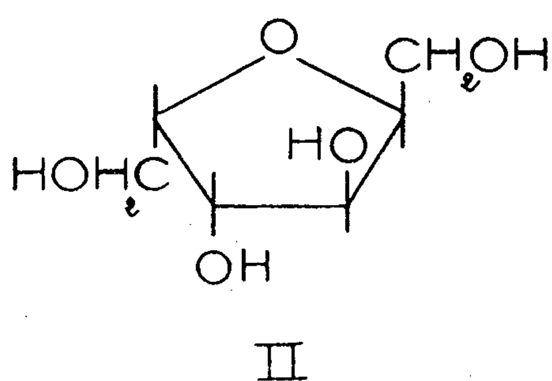
Contrairement à l'étroite spécificité d'action du 2.5-anhydro L-idose le traitement acide de plusieurs monoses, hexoses, pentoses, tétroses et trioses, tous en eux-mêmes dépourvus d'activité, conduit à des substances qui stimulent l'adaptation respiratoire. Nous avons appliqué le traitement acide décrit précédemment ([1]) au D-mannose, D-galactose, D-ribose, D- et L-arabinose, D-xylose, D-érythrose, D- et DL-glycéraldéhyde. Nous

ACTIF

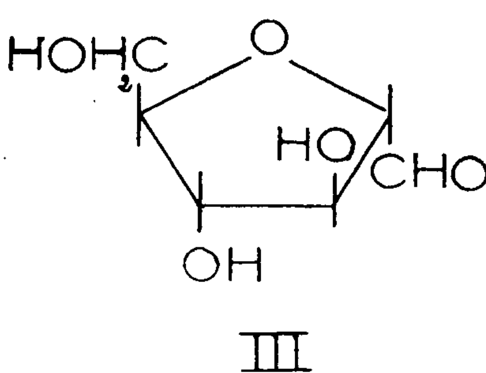


I

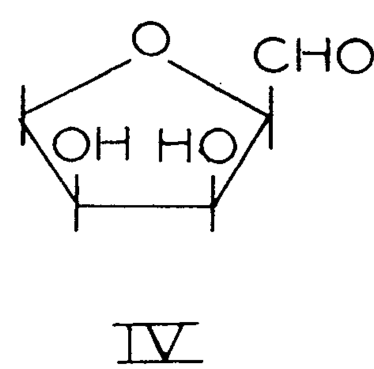
INACTIFS



II



III



IV

avons isolé dans chaque cas, par chromatographie, une substance qui ne migrait pas et qui présentait une activité biologique semblable à celle de la « fraction A » obtenue à partir du D-glucose. Ces substances qui n'ont pas subi de purification poussée ont été obtenues avec des rendements variables allant de 0,012 % pour le L-arabinose à 0,47 % pour le D-érythrose. Elles sont de nature oligosaccharidique. Une hydrolyse dans des conditions très douces de l'oligosaccharide obtenu à partir du L-arabinose a donné par chromatographie sur papier et révélation à l'acide periodique-benzidine et le phtalate acide d'aniline, une seule tache visible, de R_f identique au L-arabinose. Une hydrolyse acide dans les mêmes conditions de l'oligosaccharide du D-érythrose a fourni une série de substances de R_f variables, non révélables sur papier par les réactifs au phtalate acide d'aniline et au periodate-benzidine et possédant, pour certaines, une activité biologique égale ou supérieure à l'oligosaccharide non hydrolysé.

Les différents oligosaccharides ainsi obtenus, bien qu'ils stimulent tous l'adaptation respiratoire de la levure, exercent cependant leur action à

des degrés différents. A titre d'exemple, celui provenant du D-érythrose semble provoquer une stimulation plus importante que celui provenant du D-glucose. D'autre part, comme on le verra dans la communication suivante (8) ils présentent une spécificité d'action biochimique différente mais se rapportant au même type de mécanisme. Il est clair que nous nous trouvons devant une famille de substances présentant un intérêt aussi bien au point de vue chimique que biologique.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) Première Communication sur la nature chimique des substances qui stimulent la formation des enzymes respiratoires chez la levure : P. P. Slonimski, J. Defaye, J. Asselineau et E. Lederer, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 192.

(2) P. P. Slonimski et H. de Robichon-Szumaljster, *Ciba Found. Symp. on Drug Resistance*, 1957, p. 210-230.

(3) B. C. Bera, A. B. Foster et M. Stacey, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4531.

(4) M. Cifonelli, J. A. Cifonelli, R. Montgomery et F. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 121.

(5) J. W. Green et E. Pacsu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2056.

(6) J. Defaye, Essais inédits.

(7) Fournis par les Docteurs N. K. Richtmyer (Bethesda), O. Theander (Stockholm) et le Professeur T. Reichstein (Bâle).

(8) L. Legault-Démare-Audrain, P. P. Slonimski, J. Defaye et E. Lederer, *Comptes rendus*, (à paraître.)

(*Institut de Biologie physicochimique, Paris,*
et Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S.,
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

VIROLOGIE. — *Activité hémagglutinante et hémolytique du virus morbilleux.* Note (*) de MM. **Jorge Raul Periés** [1] et **Charles Chany**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les auteurs décrivent les propriétés hémagglutinantes et hémolytiques du virus morbilleux vis-à-vis des hématies du singe cynicéphale. Ces deux propriétés sont inhibées par les sérums des convalescents et non par les sérums des sujets sans antécédents rougeoleux.

Il n'a pas été jusqu'ici attribué au virus morbilleux de propriétés hémagglutinantes ou hémolytiques; les tentatives rapportées jusqu'ici [2] se sont soldées par des échecs. Toutefois, les travaux récents ont montré que le pouvoir hémagglutinant d'un virus dépend essentiellement de deux facteurs :

1° l'espèce animale d'où proviennent les globules rouges [3];

2° le titre du virus, qui doit atteindre au moins 10^5 à 10^6 particules infectieuses par millilitre pour que l'activité hémagglutinante devienne macroscopiquement visible [4].

Les globules rouges des espèces animales suivantes ont été essayés : Rat, Cobaye, Lapin, Mouton, Homme groupe O, poulet et singe cynocéphale. Seules les hématies de cynocéphale agglutinent à des titres interprétables en présence du virus morbilleux.

Pour obtenir une concentration convenable en particules virales la technique suivante a été utilisée : la souche Edmonston d'Enders [5], adaptée sur cellules KB par Dekking [6], a été inoculée en présence d'une suspension de cellules KB suivant un rapport virus/cellules d'environ 1 : 50. Le tout a été cultivé sur la face plane d'une boîte de Roux de 500 ml contenant 100 ml de milieu à l'hydrolysat de caséine [7] + 5 % de sérum de poulain. Au bout de 4 à 5 jours, lorsque les lésions cytologiques caractéristiques atteignent au moins 50 % des cellules, celles-ci sont enlevées par grattage, centrifugées à 3 000 t/mn, broyées, et resuspendues dans le milieu surnageant. Après élimination des débris, la préparation a été concentrée 10 fois par dialyse à + 4° contre la polyvinylpyrrolidone. O, 2 ml d'une suspension de globules rouges de cynocéphale prélevés sur liquide d'Alsever et diluée à 0,5 % dans l'eau physiologique après trois lavages, ont été mélangés avec 0,2 ml de dilution du virus faite en progression géométrique à base 2 à partir du virus pur. Le mélange virus-hématies a été placé à + 4, + 20 et + 37° C. Comme le montre le tableau I une hémagglutination a été obtenue à des titres significatifs. Les titres les plus élevés ont été observés à la température de + 37°. Le virus ne s'élue pas spontanément des globules rouges.

Le caractère spécifique du phénomène est démontré par l'inhibition de l'hémagglutination par les sérums de convalescents de rougeole, dont les réactions de fixation de complément ont été positives, alors que les sérums de sujets sans antécédents rougeoleux n'ont pas de pouvoir inhibiteur (tableau II).

TABLEAU I.

Température (° C).	Hémagglutination.	Hémolyse.
Expérience n° 1 (Titre du Virus : $10^{5,50}$).		
+ 37	160	160
+ 20	80	–
+ 4	80	–
Expérience n° 2 (Titre du virus : $10^{5,25}$).		
+ 37	80	80

TABLEAU II.

	Inhibition de l'hémagglutination.	Déviation du complément.	Inhibition de l'hémolyse.
Sérum de convalescent 1	128	128	128
Témoin 1	0	0	0
Sérum de convalescent 2	256	128	128
Témoin 2	0	0	0
Sérum de convalescent 3	512	256	–
Témoin 3	0	0	–
Sérum de convalescent 4	256	64	–
Témoin 4	0	0	–

Activité hémolytique. — Lorsque les globules rouges agglutinés par le virus rougeoleux sont conservés au-delà de 4 h à la température de + 37°, une activité hémolytique a été observée; elle atteint des titres parallèles à ceux de l'hémagglutination (tableau I). L'hémolyse est inhibée par les sérums de convalescents (tableau II).

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) Institut National de Microbiologie, Buenos-Aires, Argentine, Boursier de l'Université de Buenos-Aires.

(2) CH. CHANY et M. K. COOK, *Ann. Inst. Pasteur*, 98, 1960, p. 920-924.

(3) L. ROSEN, *Virology*, 5, 1958, p. 574-577.

(4) A. ISSACS, *Advances in virus Research*, 4, 1957, p. 111-158.

(5) S. F. ENDERS et T. C. PEEBLES, *Proc. Soc. exp. Biol.*, 86, 1954, p. 277-286.

(6) F. DEKKING et K. MC CARTHY, *Proc. Soc. exp. Biol.*, 93, 1956, p. 1-2.

(7) P. LÉPINE, P. SLIZEWICZ, P. DANIEL et M. PACCAUD, *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956, p. 654-656.

(*Service des Virus de l'Institut Pasteur.*)

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juin 1960.

(*Suite et fin.*)

Extraits de *Geotektonische Forschungen*, Doppelheft 7-8, 1945 : *Die tektonische Entwicklung den neoaustralischen Inselwelt*, von Hans Stille. *Die tektonische Entwicklung Koreas*, von Hans Stille. *Die tektonische Entwicklung der hinterindischen Festlands- und Inselgebiete*, von Hans Stille; 3 fasc. 24 cm.

Extraits de *Forschungen und Fortschritte*, n°s 4-5-6, 1947 : *Vergleichende geochronologische Ueberlegungen zur Tektonik Europas*, von Hans Stille. Heft 23-24, 1949 : *Anbau und Fortbau in mitteleuropäischen Variszikum*, von Hans Stille. Bd 32, Heft 6, 1958 : *Serge von Bubnoff*, von Hans Stille; 3 extraits 29,5 cm.

Ur- und Neuozeane, von Hans Stille. Berlin, Deutsche Akademie der Wissenschaften, 1948; 1 fasc. 30 cm.

Das Leitmotiv der Geotektonischen Erdentwicklung, von Hans Stille. Berlin, Deutsche Akademie der Wissenschaften, Heft 32, 1949; 1 fasc. 21 cm.

Gotthard Fliegel, von Hans Stille, in *Zeitsch. der deutschen Geologis. Gesells.*, 1950, Bd 102/1; 1 extrait 25 cm.

Der subsequente magmatismus, von Hans Stille, in *Miscellanea Academica Berolinensia*. Berlin, Akademie-Verlag, 1950; 1 fasc. 30,5 cm.

El motivo tematico del des arrolo geotectonico de la tierra, par Hans Stille, in *Estudios geologicas*, n° 13. Madrid, Instituto Lucas Mallada de investigaciones cientificas, 1951; 1 fasc. 24,5 cm.

Beihefte zum Geologischen Jahrbuch. Heft 2, 1951 : *Das mitteleuropäische variszische Grundgebirge im Bilde des Gesamt europäischen*, von Hans Stille. Heft. 8, 1953 : *Der geotektonische Werdegang der Karpaten*, von Hans Stille. Heft 22, 1958 : *Die assyntische Tektonik in geologischen Erdbild*, von Hans Stille. Hannover; 3 vol. 26 cm.

Salztektonik in Nordwestdeutschland und Rumänien, von Hans Stille, in *Geologischen Rundschau*, Bd 40, Heft 2, 1952. Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag; 1 extrait 23 cm.

Gestacion y transito de los continentes y de los mares, par Hans Stille, in *Notas y communicaciones del Instituto geologico y minero de España*, n° 25. Madrid, C. Bermejo, Impresor, 1952; 1 fasc. 24 cm.

Zur Geschichte der Osningforschung, von Hans Stille, in *Gestekt-Forsch.*, Bd 9-10, Heft 1-6. Stuttgart, 1953; 1 extrait 24,5 cm.

Zur Oekologie der kimmerischen Faltungen, von Hans Stille, in *Rœmeriane*, 1, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Recent deformations of the Earth's Crust in the Light of Those of Earlier Epochs, by HANS STILLE, in *Geol. Soc. America*, 1955; 1 fasc. 24,5 cm.

Extraits de *Géologie*, Bd 4, nº 3, Berlin, 1955 : *Das Verteilungsbild der assyntischen Faltungen*, von HANS STILLE. Heft 3-6, Berlin 1958 : *Die Weltozeane und ihre Umrahmungsräume*, von HANS STILLE; 2 extraits 24 cm.

Geotektonisches symposium zu ehren, von HANS STILLE. Herausgegeben von FRANZ LOTZE. Stuttgart, Kommission-Verlag von Ferdinand Enke, 1956; 1 vol. 25,5 cm.

Atlantische und pazifische Tektonik, von HANS STILLE, in *Geol. Jb.*, Bd 74; Hannover 1957; 1 extrait 24 cm.

(*Fin.*)

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUILLET 1960.

A propos des admirables écrits de William Harvey sur la circulation du sang. Les erreurs commises à leur sujet, par LOUIS CHAUVOIS, in *Actualités cardiologiques et angéiologiques*, t. IX, nº 2, 1960. Paris, l'Expansion; 1 extrait 27 cm.

Principios de economia minera, por RENÉ BALLIVIAN CALDERON. Buenos Aires, Facultad de ciencias exactas y naturales, departamento de ciencias geologicas, 1960; 1 fasc. 33 cm.

Nouveau traité de chimie minérale, publié sous la direction de PAUL PASCAL. T. XV. *Uranium et transuraniens*. Préface de M. SALESSE. Premier fascicule. *Uranium*, par ROGER CAILLAT, JEAN ELSTON, Mme OXLEY, PHILIPPE ALBERT, J. ARTAUD, B. BOUDOURESQUES, P. BUSSY, G. CABANE, J. CHERVET, M. ENGLANDER, H. HUET, JACQUES HURÉ, P. MOURET, E. ROTH, J. SAUTERON, A. SIMENAUER, J. STOHR, PAUL LACOMBE. Paris, Masson, 1960; 1 vol. 26 cm.

Vade-mecum de thérapeutique infantile, par GEORGES MOURIQUAND, DIDIER DECHAVANNE. Quatrième édition. Paris, Vigot, 1960; 1 vol. 18 cm.

Joint Committee on atomic energy, congress of the United States. 86th Congress. 2nd Session. Joint Committee print. *Selected materials on radiation protection criteria and standards : their basis and use*. Washington, U. S. Government printing office, 1960; 1 vol. 23 cm.

Id. *Technical aspects of detection and inspection controls of a nuclear weapons test ban. Summary Analysis of Hearings*, April 19-22, 1960. Washington, U. S. Government printing Office, 1960; 1 fasc. 23 cm.

Académie des sciences de l'Esthonie. Institut de médecine expérimentale et clinique. *Pneumoconiose due au schiste* (*Pneumonie causée par la poussière du schiste combustible*), par V. A. KIOUNG. Tallinn, 1959; 1 vol. 22,5 cm.

Id. *Troudy sovechtchanija po serebristym oblakam*. Tartu, 12-14 dekabrja 1958 g. I (Travaux de la conférence sur les nuages argentés.) Tartu, 1959; 1 vol. 22 cm.

Effektivnoe sjiganie nadsloïnykh gorioutchikh gazov v topkakh (la combustion effective des gaz inflammables supérieurs dans les chaufferies), par IOU. V. IVANOV. Tallinn, 1959; 1 vol. 23 cm.

Podrecznik Palynologie. Metody i problemy (manuel de palynologie), par JADWIGA DYAKOWSKA. Warszawa, Wydawnictwa geologiczne, 1959; 1 vol. 24,5 cm.

Szata roslinna Polski. T. I et II (végétation de la Pologne), par WLADYSLAWA SZAFERA. Warszawa, Panstwowe Wydawnictwo naukowe, 1959; 2 vol. 24 cm.

Le magnésium et la vie, par DIDIER BERTRAND, in *Que sais-je* ? Paris, Presses universitaires de France, 1960; 1 vol. 17,5 cm (présenté par M. Gabriel Bertrand).

Le métabolisme nucléique, par ÉMILE-F. TERROINE. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1960; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Cahiers scientifiques, publiés sous la direction de GASTON JULIA. Fasc. XXVI. *Cours d'analyse de l'École polytechnique.* T. I. *Introduction. Opérations*, par JEAN FAVARD. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Institut des Parcs nationaux du Congo belge. Exploration du Parc national Albert. Mission F. Bourlière et J. Verschuren. Fasc. I. *Introduction à l'écologie des Ongulés du Parc national Albert*, par FRANÇOIS BOURLIÈRE et JACQUES VERSCHUREN. Bruxelles, 1960; 2 vol. 26 cm.

Id. Mission J. Lebrun (1937-1938). Fasc. II. *Études sur la flore et la végétation des champs de lave au nord du lac Kivu*, par JEAN LEBRUN. Bruxelles, 1960; 1 vol. 26 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Réalisation d'un chronotron pour spectromètre à neutrons rapides par temps de vol*, par JEAN-BAPTISTE DUCLOS. Rapport C. E. A., n° 1401. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1960; 1 fasc. 27 cm.

Organisation européenne pour la recherche nucléaire. *Inauguration du synchrotron à protons*, 5 février 1960. Meyrin-Genève, C. E. R. N.; 1 fasc. 29,5 cm.

Académie des sciences de l'Esthonie. *Materialy VII sovechtchanija po liouminescencii (Kristallofosfory).* Moskva 26 iounja-3 ioulja 1958 g. (Matériaux du VII[e] congrès de la luminescence.) Tartu, 1959; 1 vol. 23 cm.

Aeroinofikacija v narodnom khozjaistve (Aéronisation dans l'économie nationale), par A. L. TCHIJEVSKY. Moscou, 1960; 1 vol. 23 cm.

Strouktournyi analiz dvijouchtcheïsja krovi (Étude sur le sang en circulation), par A. L. TCHIJEVSKY. Moscou, 1959; 1 vol. 23 cm.

Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs pour l'an 1961, publiée par le BUREAU DES LONGITUDES. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

Academia republicii populare Romîne. *Fauna republicii populare Romîne. Amphibia.* Volumul XIV, fascicula 1. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare Romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Ciba foundation symposium on congenital malformations. Editors for the Ciba Foundation G. E. W. WOLSTENHOLME and CECILIA M. O' CONNOR, with 91 illustrations. London, J. and A. Churchill, 1960; 1 vol. 21 cm.

Catalogue sommaire des manuscrits du fonds Leo Errera de l'Université de Bruxelles, par JEAN PELSENEER. Extrait du *Bulletin de la Société royale de botanique de Belgique*, t. 92, fasc. 1 et 2, juin 1960, p. 269 et 270. Bruxelles; 1 fasc. 26 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 AOUT 1960.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

M. le **PRÉSIDENT** informe l'Académie qu'à l'occasion de la fête de l'Assomption, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 17 août au lieu du lundi 15.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Direction des mines et de la géologie du Cameroun. *Carte géologique de reconnaissance à l'échelle du 1/500 000e. Yaoundé-O*, levés effectués par M. GÉRARD CHAMPETIER DE RIBES, et *Notice explicative*, par MM. GÉRARD CHAMPETIER DE RIBES et DOMINIQUE REYRE.

2° Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung. *Geologische Karte 1/25 000 für das Land Niedersachsen : Hannover*, par CURT DIETZ, et *Erlaüterungen zur geologischen Karte von Niedersachsen : Blatt Hannover*, par CURT DIETZ, WILHELM HOLLSTEIN, ARMIN GRAUPNER et ERNST HABETHA.

3° *Cahiers du Pacifique*, nos 1 et 2.

Il signale également deux Ouvrages multicopiés :

1° Office de la recherche scientifique et technique Outre-mer. *Les fongicides*, par JEAN LHOSTE.

2° LOUIS BUBENICEK. *Recherches sur la constitution et la répartition du minerai de fer dans l'Aalénien de Lorraine* (Thèse, Nancy).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action du milieu aquatique et d'un faible éclairement sur l'absorption et l'accumulation des minéraux chez une espèce végétale amphibie.* Note de M. **Raoul Combes**, Mlles **Simone Guilloux** et **Marie-Paule Courot.**

Chez le *Veronica Anagallis* vivant dans l'eau, pendant les premiers mois de la croissance, outre la quantité de nitrates absorbée sous l'action du métabolisme protidique, une quantité égale est captée par un processus ne paraissant pas dépendre directement de ce dernier, et s'accumule dans la tige, formant, dans certaines régions, des dépôts pouvant atteindre le quart de la matière végétale sèche.

En 1942, au cours d'une étude de l'action exercée par les facteurs du milieu sur le métabolisme de l'azote chez les végétaux, l'un de nous a montré, en collaboration avec A. Brunel et A. Chabert, que les éclairements faibles peuvent provoquer l'accumulation de quantités importantes de nitrates dans les tissus (1). Le *Veronica Anagallis*, cultivé en lumière solaire directe, ne contient que d'infimes quantités d'azote nitrique — 0,005 % de la substance sèche — au début de sa croissance; il les perd dès la floraison et en demeure ensuite totalement dépourvu jusqu'à la fin de son développement. Par contre, cultivé en lumière atténuée — 1/6e de l'éclairement solaire direct — il en accumule des quantités qui atteignent 0,93 % au moment de la floraison, ce qui représente en nitrate de potassium 6,72 %, et il en contient encore plus de la moitié de cette quantité lorsqu'il est parvenu au stade de la formation des fruits.

Le *Veronica Anagallis* est une espèce végétale amphibie; cultivé en immersion dans l'eau, l'accumulation des nitrates y devient plus élevée encore (2). La teneur des tissus secs en azote nitrique, de 0,34 % au début du développement, peut y atteindre au cours de la croissance 0,94, puis 1,50 %, ce qui représente en nitrate de potassium 10,82 % de la substance végétale sèche.

Le principal intérêt de ces résultats n'était pas dans le fait qu'ils ajoutaient une nouvelle espèce végétale à la liste de celles déjà connues pour la faculté qu'elles possèdent d'accumuler dans leurs tissus d'importantes quantités de nitrates; il était dans la mise en évidence de l'intensité de réaction que peuvent atteindre chez certaines espèces les phénomènes d'absorption et d'accumulation des minéraux sous l'action de facteurs déterminés du milieu. Les faits constatés montraient la possibilité de provo-

quer à volonté chez ces plantes, en agissant sur certaines conditions du milieu extérieur, des variations de grande amplitude dans la composition minérale des tissus. Il fut d'ailleurs établi ultérieurement que l'ion nitrique n'est pas le seul dont l'absorption et l'accumulation peuvent être accrues par l'action du milieu aquatique; en même temps que NO_3 les tissus du *Veronica Anagallis* accumulent, lorsqu'ils se construisent dans l'eau, du potassium et du calcium ([3]).

Nous avons repris l'étude de ces faits en vue d'essayer de mettre en évidence les processus physiologiques qui les déterminent, la connaissance de ces processus pouvant éclairer certains points de la nutrition minérale chez les végétaux.

Nous avons tout d'abord voulu préciser dans quelles parties de la plante s'effectuent les accumulations d'azote nitrique, de potassium et de calcium constatées lorsque le *Veronica Anagallis* se développe dans l'eau. En même temps, par culture dans l'eau à des profondeurs différentes, nous avons recherché si l'action qu'exercent les éclairements faibles sur l'absorption des nitrates peut s'ajouter à celle du milieu aquatique. Nous avons, en outre, déterminé dans ces deux conditions, pour les comparer aux teneurs en nitrates, en potassium et en calcium, les teneurs des différents organes en azote protéique, azote organique soluble, ammonium, phosphore et magnésium. Enfin nous avons suivi les variations de ces corps dans les organes ou parties d'organes au cours d'une année de végétation.

L'expérimentation a été réalisée avec la même lignée de *Veronica Anagallis* utilisée dans nos recherches antérieures. Les graines ont été semées le 3 mai 1958, en pots contenant tous un même sol formé de 3/4 de terre et 1/4 de terreau de feuilles. Les cultures ont été immergées un mois plus tard, au stade de six feuilles développées, dans un bassin du Laboratoire de biologie végétale de Fontainebleau, où l'eau circulait lentement et de façon continue. La teneur en NO_3 du sol de culture était de 0,019 % de sol séché à 100° (0,513 g par pots contenant 2 700 g du mélange de terre et de terreau) et la teneur de l'eau variait au cours de l'année entre 1/60 000e et 1/100 000e. Les pots étaient placés sur un plancher mobile qu'on descendait dans l'eau à mesure que les plantes croissaient, de façon que les sommets des tiges feuillées fussent maintenus à une distance à peu près constante de la surface de l'eau. Pour l'un des lots, devant être soumis, comme dans les expériences de 1942, à l'action du milieu aquatique sous la radiation solaire peu atténuée (éclairement 1), cette distance était de 5 à 10 cm; pour l'autre lot, sur lequel le milieu aquatique devait agir sous un éclairement très atténué (éclairement 2), elle était de 0,95 m à 1 m.

L'hiver de 1958-1959 n'ayant pas comporté de très basses températures dans la région parisienne, les plantes étaient encore en bon état au printemps 1959. Elles avaient alors atteint une longueur d'environ 1,50 m et un poids de substance sèche voisin de 49 g.

Les récoltes ont commencé à partir du troisième mois après la germination des graines, au début d'août 1958, et elles ont été répétées chaque mois jusqu'en mai 1959.

Chaque plante récoltée était divisée en huit parties : ensemble des feuilles, petites ramifications de la tige, moyennes ramifications, tiers supérieur, tiers moyen et tiers inférieur de la tige principale et de ses ramifications les plus âgées, racines adventives, racines souterraines.

Dans chacune de ces huit parties, les substances protéiques étaient séparées des substances azotées solubles au moyen de l'alcool à 50° bouillant. L'azote protéique était dosé par la méthode de Kjeldhal, et l'azote soluble par cette même méthode modifiée par Jodlbauer. L'azote organique soluble a été calculé en retranchant de l'azote soluble total l'azote des nitrates et l'azote ammoniacal. Ce dernier a été dosé par déplacement de l'ammoniaque au moyen de la magnésie; l'azote nitrique l'a été par la méthode de A. Brunel, sous forme d'ammoniaque après réduction en milieu alcalin par l'alliage de Dewarda, le phosphore par spectrophotométrie sur le complexe qu'il forme avec le nitro-vanado-molybdate d'ammonium, le potassium à l'état de tétraphénylborure, le magnésium et le calcium par complexométrie, en utilisant comme complexon le sel disodique de l'acide éthylènediaminetétracétique.

1. *Répartition de l'azote nitrique et de quelques autres minéraux dans les plantes croissant dans l'eau.* — C'est quatre mois après le semis que les plantes vivant dans l'eau atteignent leur teneur maximale en azote nitrique. Une récolte a été faite à ce stade. Les résultats des dosages effectués sur ces plantes sont réunis dans le tableau ci-dessous; la première colonne concerne les plantes développées en lumière intense (éclairement 1); les sept colonnes suivantes sont relatives aux plantes recevant une lumière atténuée (éclairement 2). Ces résultats sont rapportés à 100 parties de matière végétale sèche. L'azote nitrique est exprimé en NO_3 et l'azote ammoniacal en NH_4.

	Éclairement 1.	Éclairement 2.						
	NO_3.	NO_3.	K.	NH_4.	P.	Mg.	Ca.	Cendres.
Feuilles	1,68	3,29	3,76	0,04	0,51	0,24	8,39	31,87
Tiges, petites ramifications	12,53	15,01	9,65	0,06	0,60	0,17	4,98	33,69
» , moyennes ramifications	13,24	15,59	8,94	0,04	0,51	0,24	4,69	35,31
Tige principale et grosses ramifications, 1/3 supérieur	11,38	12,71	9,66	0,05	0,43	0,16	5,72	35,47
Tige principale et grosses ramifications, 1/3 moyen	12,80	16,36	12,01	0,06	0,34	0,14	4,58	35,82
Tige principale et grosses ramifications, 1/3 inférieur	11,51	16,38	11,62	0,06	0,22	0,05	4,42	28,84
Racines adventives	2,48	2,41	4,26	0,02	0,43	0,34	4,52	23,56
» souterraines	0,75	0,64	2,59	0,05	0,60	0,46	2,06	18,30
Ensemble de la tige	12,22	15,28	9,91	0,05	0,46	0,18	4,92	34,46
» de la plante	6,20	7,82	6,21	0,05	0,49	0,23	6,47	31,82

La comparaison des résultats contenus dans les deux premières colonnes, relatifs aux plantes immergées recevant, les unes la radiation solaire de

forte intensité et les autres la radiation solaire atténuée, montre que l'action d'un éclairement faible s'ajoute à celle du milieu aquatique pour accroître l'accumulation de l'ion nitrique dans les tissus. Les feuilles et toutes les parties de la tige, chez les plantes développées à un éclairement intense, sont moins riches en nitrates que celles des plantes croissant à une lumière atténuée. L'ensemble d'une plante immergée recevant l'éclairement 1 contient 6,20 % de NO_3, ce qui représente 10,10 % de nitrate de potassium, teneur voisine de celle trouvée en 1942 — 10,82 chez des individus cultivés dans les mêmes conditions — tandis que la plante immergée recevant l'éclairement 2 accumule 7,82 % de NO_3, correspondant à 12,74 de nitrate de potassium.

Considérons maintenant la répartition des divers constituants minéraux chez des individus croissant en immersion dans l'eau en lumière atténuée (éclairement 2).

Il apparaît que l'organe d'accumulation de l'azote nitrique est la tige. Les teneurs les plus élevées se trouvent dans les tissus les plus âgés, régions inférieures et moyennes de la tige principale et de ses premières ramifications; on trouve là 16,3 % de NO_3, ce qui représente en NO_3K 26 % de la substance végétale sèche. Plus du quart de cette dernière est donc constitué par des nitrates.

La pesée des cendres montre que la plante accumule en même temps de grandes quantités de matières minérales fixes; les teneurs en cendres atteignent 31,8 % pour l'ensemble de la plante et jusqu'à 35,8 % dans certaines régions de la tige.

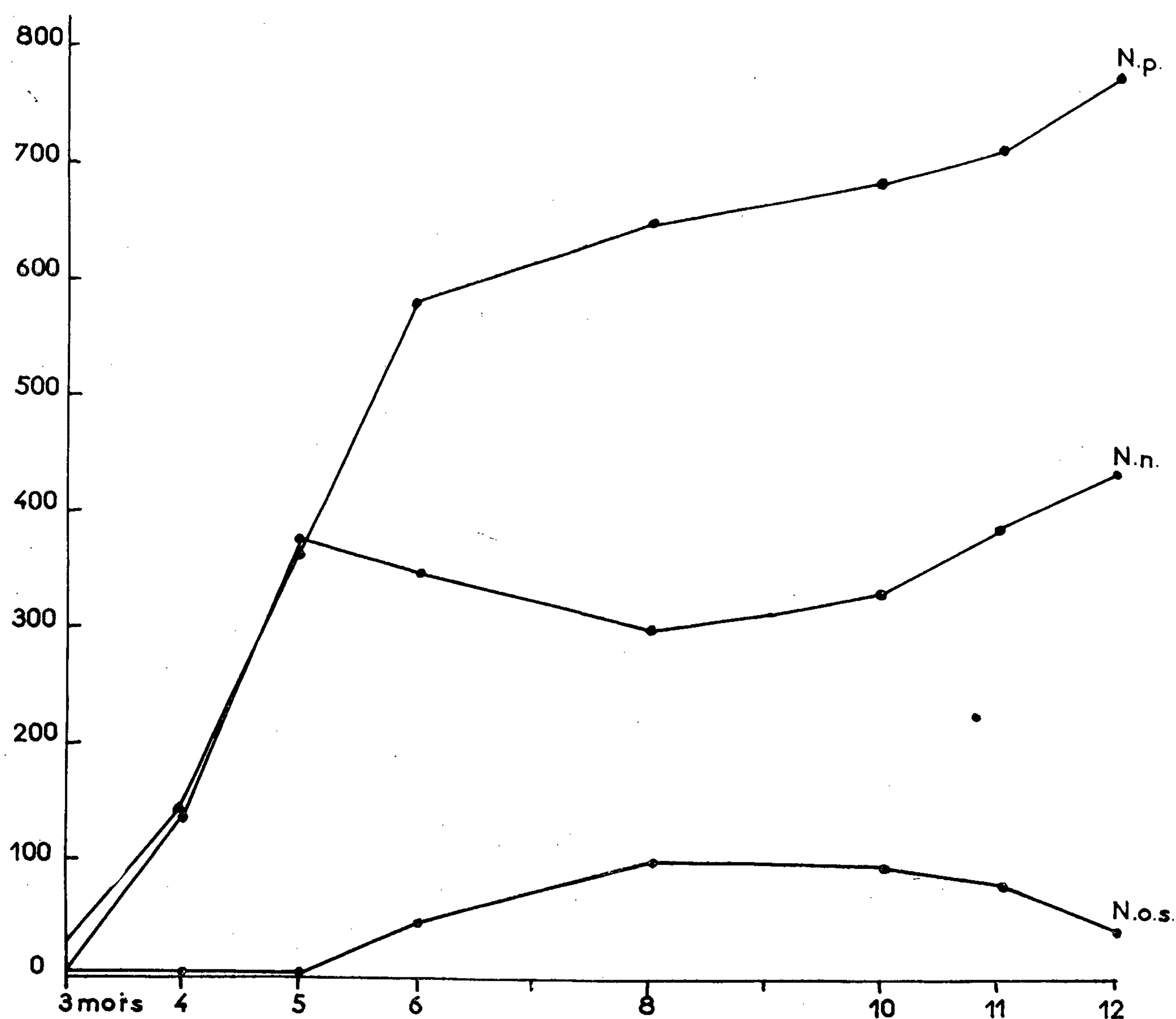
Tous les organes sont très pauvres en azote ammoniacal.

Nous retrouvons l'accumulation de potassium constatée en 1950 [3]. Les tissus les plus riches en ions nitriques — tiers inférieur et tiers moyen de la tige principale et de ses ramifications les plus âgées — sont aussi les plus riches en potassium; les tissus les plus pauvres en ions nitriques — feuilles, racines adventives, racines souterraines — sont les plus pauvres en potassium. L'accumulation de l'ion nitrique paraît donc se faire, pour la plus grande part, à l'état de nitrate de potassium.

Les différences dans les teneurs des diverses parties de la plante en phosphore et en magnésium sont faibles. Notons cependant une augmentation du phosphore dans la tige, depuis les régions les plus âgées vers les plus jeunes, et une teneur plus élevée en magnésium dans les tissus des racines que dans ceux des autres parties de la plante. Les organes les plus riches en calcium sont les feuilles, viennent ensuite les tiges et les racines adventives, puis les racines souterraines.

2. *Variations comparées des différentes formes d'azote : nitrique, protéique et azote organique soluble, au cours du développement dans les plantes croissant dans l'eau en lumière atténuée.* — Les résultats obtenus dans les dosages des différentes sortes de substances azotées chez les plantes récoltées chaque mois pendant une année, exprimés en milligrammes d'azote et

rapportés à une plante — pour montrer les variations réelles de substances subies au cours du développement — ont été réunis dans la figure 1; Np représente la variation de l'azote protéique, Nn celle de l'azote nitrique, Nos celle de l'azote organique soluble. Ces graphiques montrent la rapidité d'absorption de la matière azotée dans le milieu extérieur et l'activité de ses transformations au cours de la vie de la plante.



Pendant les cinq premiers mois de la croissance de leurs organes, les plantes immergées ne contiennent que de très faibles quantités de substances organiques azotées solubles; par contre, l'azote protéique et l'azote nitrique s'y accumulent rapidement et avec une égale vitesse. Dans des milieux — terre et eau — où l'azote est absorbé en presque totalité sous forme de nitrates, la moitié seulement de cet azote est donc utilisée dans la protidogenèse, et l'autre moitié s'accumule à l'état de nitrates dans les tissus.

Dans la Véronique croissant dans l'air, où la synthèse des protides se montre sensiblement moins active que dans la plante vivant dans l'eau [2], la presque totalité des nitrates absorbés est utilisée dans cette synthèse au fur et à mesure de leur pénétration dans les tissus; ces derniers ne

renferment que des quantités très faibles ou nulles de nitrates non transformés. L'absorption de l'ion nitrique y apparaît donc régie par les seuls impératifs du métabolisme protidique. Dans la Véronique d'eau, outre la quantité d'ions nitriques absorbés et transformés en protides, une quantité égale pénètre en même temps dans la plante, mais demeure inutilisée et s'accumule à l'état de nitrates, pour la plus grande part dans la tige. A partir du cinquième mois, pendant la saison froide, la totalité des nitrates venant du milieu extérieur est utilisée dans la synthèse des protides. Le stock d'azote nitrique antérieurement accumulé ne subit que de faibles variations; il ne recommence à croître qu'au printemps suivant.

En conclusion, chez le *Veronica Anagallis* croissant à l'air, l'absorption de l'ion NO_3 paraît être déterminée uniquement par le métabolisme des protides et la presque totalité des nitrates qui pénètrent dans la plante est immédiatement entraînée dans la synthèse de ces corps. Lorsque la plante vit dans l'eau, la protidogenèse est notablement plus active; l'absorption des nitrates qu'elle provoque est sensiblement accrue; mais en outre une cause autre que le métabolisme protidique semble intervenir, qui est étroitement liée à l'action du milieu, et provoque l'entrée dans la plante d'une quantité d'azote nitrique supplémentaire, aussi élevée que celle qui pénètre sous l'influence de la protidogenèse; les nitrates absorbés sous cette action ne subissent pas de transformations immédiates; ils s'accumulent dans les divers organes, et plus particulièrement dans les tiges, où ils peuvent constituer, dans certaines régions, des dépôts atteignant le quart de la substance végétale sèche. Dans les mêmes organes s'accumule le potassium.

L'accroissement de l'absorption et de l'accumulation des nitrates provoquée par l'action du milieu aquatique n'est pas particulier à l'espèce *Veronica Anagallis*; il se produit également, mais à des degrés moindres, chez d'autres plantes pouvant croître dans l'eau : *Œnanthe Phellandrium*, *Phragmites communis*, *Scirpus lacustris*, *Rubus fruticosus* [3], et aussi chez des espèces non amphibies, lorsqu'elles se développent dans des milieux faiblement concentrés en substances dissoutes [4]. Le mécanisme par lequel est réalisée cette partie de l'absorption et de l'accumulation de l'azote nitrique reste à déterminer. Nos recherches sont actuellement orientées vers la mise en évidence de faits susceptibles d'éclairer cette partie du problème.

(1) R. COMBES, A. BRUNEL et A. CHABERT, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 681.
(2) R. COMBES, A. BRUNEL et A. CHABERT, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 69.
(3) R. COMBES, M.-T. GERTRUDE et G. LÉVIGNE, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1812; *Revue gén. Bot.*, 59, 1952, p. 525.
(4) R. COMBES et M. MALZIEU, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 816.

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de l'hormone mélanophorotrope purifiée* (α-MSH) *sur la fonction thyroïdienne chez le Lapin.* Note de MM. **Robert Courrier** et **Georges Čehović.**

Il fut observé autrefois dans notre laboratoire ([1]), ([2]) que la thyroxine marquée à l'iode 131 s'accumule chez le Lapin dans l'hypophyse et spécialement dans le lobe postérieur de cette glande. Cette fixation élective dans la post-hypophyse a suscité différents travaux; elle a été retrouvée chez certaines espèces (Singe) et non chez d'autres (Rat, Cobaye) ([3]), ([4]). Étudiant plus tard, avec le laboratoire de notre collègue, M. Jean Roche, le comportement des différentes hormones thyroïdiennes ([5]), nous avons pu étendre nos premiers résultats. On trouvera dans le tableau ci-dessous les concentrations enregistrées chez le Lapin.

Concentration des hormones thyroïdiennes marquées (L-3:3'-*diiodothyronine*, L-3:3':5'-*triiodothyronine*, L-3:5:3'-*triiodothyronine et* L-*thyroxine*) *et de l'acide* 3:5:3'-*triiodothyroacétique par l'hypophyse et par divers organes du Lapin*, 2 h *après l'injection de* 2,5 μg *de chacun de ces produits à un animal de* 1,8 *à* 2,0 kg.

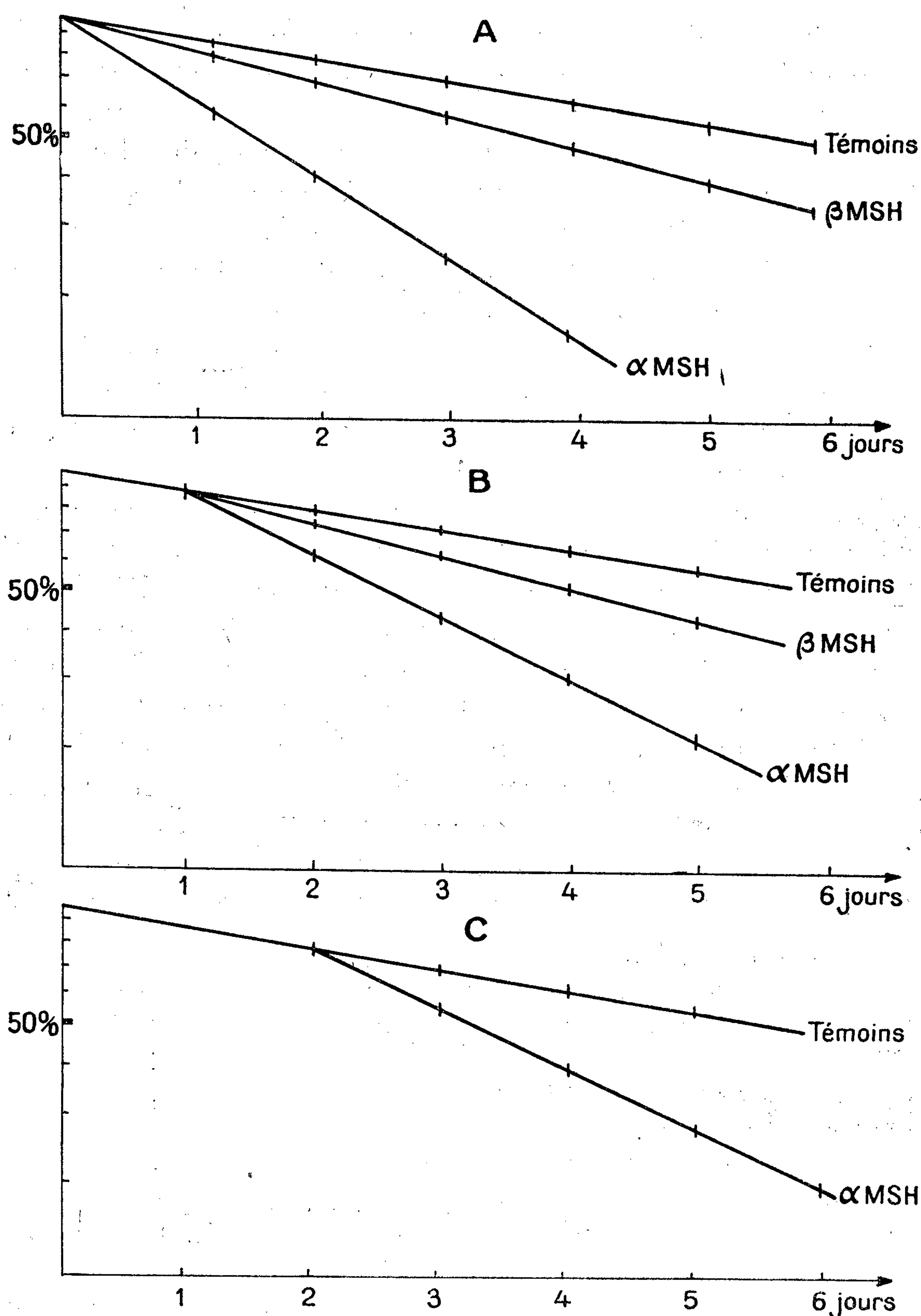
	$R = \frac{\text{Radioactivité/mg d'organe}}{\text{Radioactivité/mg de plasma}}$ après injection de					
Organe.	TRIac.	3:3'-T_2.	3:3':5'-T_3.	3:5:3'-T_3.	T_4.	$Na^{24}Cl$.
Antéhypophyse	0,54 (*)	0,62	0,43	4,00	0,42 (**)	0,40 (**)
Posthypophyse	0,67	3,70	1,70	10,80	3,20	0,43
Hypothalamus	0,07	0,31	0,15	0,75	–	–
Cerveau région temporale	0,06	0,27	0,13	0,25	–	–
Capsules surrénales	0,22	0,33	0,29	1,40	0,24	0,29

(*) Valeur moyenne des résultats obtenus sur trois animaux.
(**) Valeurs déterminées au cours de travaux antérieurs.

Une telle concentration des hormones thyroïdiennes dans la post-hypophyse nous incitait, bien entendu, à rechercher les liens éventuels unissant cet organe à la thyroïde. On pouvait songer au rapport de la thyroïde avec le métabolisme hydro-minéral, ou encore aux travaux nombreux et contradictoires envisageant les effets de la thyroxine et de la thyroïdectomie sur la pigmentation.

On sait que chez la Grenouille, le lobe intermédiaire de l'hypophyse est bien individualisé. Étudiant cette espèce, l'un de nous [G. Čehović ([6]), ([7])] a constaté que c'est dans ce lobe que se fixe électivement la thyroxine marquée; cette observation l'a conduit à envisager le rôle de l'hormone mélanophorique dans les relations hypophyso-thyroïdiennes chez les Batraciens. Il est bien connu que chez ceux-ci, l'obscurité augmente la sécrétion de l'hormone mélanophorique qui accroît la pigmentation. Or on a recherché l'effet de l'obscurité et de la lumière sur la fonction thyroïdienne dans plusieurs espèces [pour la bibliographie, *voir* A. Psy-

choyos ([11])]. Chez la Grenouille, un séjour à l'obscurité, de 5 à 7 jours, entraîne une diminution de la fixation de l'iode 131 dans la thyroïde et augmente son accumulation dans la peau ([8]). L'administration de l'intermédine mélanophorique conduit aux mêmes résultats ([9]) et l'étude chroma-



tographique de la thyroïde révèle, dans ce cas, une modification du rapport quantitatif des composés iodés : mono et diiodotyrosines.

S'ajoutant à nos premières observations, ces faits nous ont amenés à rechercher une action éventuelle de l'hormone mélanophorique sur la fonction thyroïdienne chez le Lapin en utilisant des substances hautement

purifiées (α et β-MSH) préparées au laboratoire de physiologie de Baylor University (Houston, Texas) et mises à notre disposition par M. Roger Guillemin.

Des lapins adultes de 1,4 à 2,2 kg ont reçu sous la peau, soit α-MSH (AVS-9-107) à la dose de 2 μg par kilogramme et par jour, soit β-MSH (AVS-6-38) à la dose de 4 μg par kilogramme et par jour, soit du liquide de Ringer pour les témoins. Une seule dose traceuse d'iode 131 (10 μ C/kg) a été administrée par voie intraveineuse à tous les animaux. 24 heures après, la radioactivité de la thyroïde a été mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation placé au cou de l'animal et la courbe de décroissance a été établie selon la méthode de Brown-Grant ([10]).

La figure ci-dessus résume trois expériences; chacune des courbes représente les moyennes de trois animaux. Dans l'expérience A, on a commencé à donner les hormones mélanophoriques avant l'iode radioactif; dans les expériences B et C, ces hormones ont été injectées après l'administration de cet iode 131. Dans les trois cas, les injections de α et β-MSH ont été répétées chaque jour.

On constate aisément que les deux hormones mélanophoriques provoquent une chute nette de la courbe de décroissance de la radioactivité thyroïdienne. α-MSH exerce une action plus énergique que β-MSH.

Il apparaît donc que l'hormone mélanophorique de la post-hypophyse stimule chez le Lapin l'activité thyroïdienne. Par quel mécanisme agit-elle ? Par une action directe sur la thyroïde, ou en intervenant dans le mécanisme régulateur qui lie les hormones thyroïdiennes à la fonction thyréostimulante de l'hypophyse antérieure ? Des recherches sont en cours.

(1) F. Joliot, R. Courrier, A. Horeau et P. Sue, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 709.

(2) R. Courrier, A. Horeau, M. Marois et F. Morel, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 776.

(3) J. Gross et C. P. Leblond, *J. Biol. Chem.*, 171, 1947, p. 409.

(4) J. Gross, p. 108, *in The thyroid*, Brookhaven Symposia on Biology, 1955.

(5) R. Courrier, J. Roche, O. Michel, R. Michel et A. Colonge, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 1245.

(6) G. Čehović, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1450.

(7) G. Čehović, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 772.

(8) G. Čehović, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2647.

(9) G. Čehović, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1114.

(10) Brown-Grant, Harris et Reichlin, *J. Physiol.*, 126, 1954, p. 29 et 41.

(11) A. Psychoyos, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 306.

(*Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur une caractérisation abstraite des algèbres de Boole.* Note (*) de M. **Michaïl Benado**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Seconde partie et suite de la théorie dont le début est exposé dans une précédente Note. Je prie le lecteur de se reporter aux définitions et notations introduites dans ma dernière Note ([1]).

1. Propositions auxiliaires. — 1.1. Théorème. — *Toute structure géométrique analytique, fermée et $\mathcal{G}$-distributive* (d'une configuration quelconque), *est à la fois $\mathcal{K}$-modulaire, $\mathcal{O}$-modulaire et $\mathcal{W}$-modulaire. Cf.* ([1]) 1.3, A, B; 1.5, A; 1.4, A, B, C.

1.2. Théorème. — *Toute structure géométrique analytique, fermée et $\mathcal{G}$-distributive* (d'une configuration quelconque), *est à interpolation cartésienne. Cf.* ([1]), 1.3, C.

1.3. Théorème. — *Toute structure géométrique analytique, fermée et $\mathcal{G}$-distributive* (d'une configuration quelconque) *est $\mathcal{G}'$-distributive et cartésienne. Cf.* ([1]), 1.5, B, C.

Ici, les isomorphismes de ([1]), 1.5, C sont induits par les correspondances univoques que voici ($a, b, d, m \in \mathfrak{T}$, tels que $d\Psi\{a, b\}$ et $m\,\Sigma\{a, b\}$) :

Pour chaque $(a_1, b_1) \in (\alpha/a) \times (d/b)$, *il y a un* $x\,(d/m)$ *et un seul, savoir* $x = \varphi(a_1, b_1)$, *donné par* $m \leqq x\,\Sigma\{a_1, b_1\}$.

Pour chaque $x \in d/m$, *il y a un* $(a_1, b_1) \in (d/a) \times (d/b)$ *et un seul, savoir* $(a_1, b_1) = \varphi_1(x)$, *donné par* $d \geqq a_1\,\Upsilon\{a, x\}$ *et* $d \geqq b_1\,\Upsilon\{b, x\}$.

[Pour l'isomorphisme $d/m \overset{\leftrightarrow}{\leftrightarrow} (a/m) \times (b/m)$ on a des formules « duales » ([1]), 1.2.]

1.4. Lemme. — *Toute structure géométrique analytique, fermée, complémentée et $\mathcal{O}$-modulaire* (d'une configuration quelconque) *est relativement complémentée. Cf.* ([1]), 1.3, D, E.

1.5. Lemme. — *Toute structure géométrique fermée et relativement complémentée* (d'une configuration quelconque) *est naturelle. Cf.* ([1]), 1.3, F.

Ce lemme m'a été suggéré par une remarque de M. Milan Kolibiar (lettre à l'auteur).

2. Principaux résultats. — 2.1. Théorème. — *Toute structure géométrique analytique, fermée, complémentée et $\mathcal{G}$-distributive* (d'une configuration $\mathfrak{T}$) *coïncide avec la structure géométrique dédékindienne de $\mathfrak{T}$. Cf.* ma Note ([2]), 2.2, Exemple 1.

Cela veut dire que *pour* $a, b, d, m \in \mathfrak{T}$, *on a* $d\Upsilon\{a, b\}$ *et* $m\Sigma\{a, b\}$ *si et seulement si* $d =$ p. g. c. d. $\{a, b\} =$ anion de a et b (au sens de la

théorie des treillis) *et* $m =$ p. p. c. m. $\{a, b\} =$ intersection de a et b (toujours au sens de la théorie des treillis).

2.2. Théorème fondamental. — *Toute configuration qui se laisse munir d'une structure géométrique analytique, fermée, complémentée et* $\mathcal{G}$*-distributive, est une algèbre de Boole* (dont la structure géométrique dédékindienne coïncide avec la structure géométrique de l'hypothèse).

Ce théorème généralise un de mes résultats antérieurs dans cette direction selon lequel, *tout multitreillis* [= multistructure ([3])] *distributif et complémenté est une algèbre de Boole. Cf.* mon travail ([4]), § 3.

2.3. Corollaire. — *Si la structure géométrique de Hausdorff* [*cf.* ([2]), 2.2, Exemple 2] *d'une configuration* $\mathfrak{C}$ *est analytique, complémentée et* $\mathcal{G}$*-distributive, alors* $\mathfrak{C}$ *est une algèbre de Boole.*

C'est que la structure géométrique de Hausdorff de n'importe quelle configuration est toujours fermée.

3. La question de l'indépendance de suppositions du théorème 2.2 reste ouverte. En particulier, reste ouverte la question de savoir si une structure géométrique de Hausdorff complémentée et $\mathcal{G}$-distributive est toujours analytique.

Le développement complet de ce qui précède forme l'objet d'une série de travaux *in extenso* que je publierai ailleurs.

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) M. Benado, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 622.

(2) M. Benado, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2265.

(3) M. Benado, *Czechosl. Math. J.*, 5, (80), 1955, p. 308-344.

(4) M. Benado, *Bemerkungen zur Theorie der Vielverbände* IV (Ueber die Möbius'sche Funktion), à paraître dans les *Proc. Camb. Phil. Soc.*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la sommation des séries de Fourier au moyen de l'intégration d'ordre fractionnaire.* Note de M. **Miklós Mikolás**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Nouvelle méthode de sommation pour les séries trigonométriques de l'espace L, donnant un critérium de sommabilité très simple, nécessaire et suffisant, et « plus forte » que chacune des méthodes usuelles.

1. La série de Fourier d'une fonction $f(u) \in L(0,1)$, de période 1, que nous écrirons sous la forme

$$(1) \qquad \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{2n\pi i x}, \qquad c_n = \int_0^1 f(t)\, e^{-2n\pi i t}\, dt,$$

a été sommée depuis Fejér par des procédés divers; les résultats les plus nombreux et les plus généraux se rapportant aux procédés de Cesàro et d'Abel-Poisson. Nous nous référons surtout à la condition de Lebesgue [suffisante pour la sommabilité (C, r), $r > 1$ en un point x] savoir que la limite

$$(2) \qquad f_0(x) = \lim_{h \to 0} h^{-1} \int_0^h \varphi(x, t)\, dt, \qquad \varphi(x, t) = \frac{1}{2}[f(x+t) + f(x-t)]$$

existe [1]; bien entendu, la coexistence des dérivées respectives à droite et à gauche

$$f_+(x) = F'_+(x), \qquad f_-(x) = F'_-(x),$$

où $F(u)$ désigne une intégrale indéfinie de $f(u)$, entraîne l'existence de $f_0(x) = F_{(1)}(x)$. L'idée d'utiliser une intégration terme à terme simple ou double puis une différentiation, pour la sommation d'une série trigonométrique, est due à Riemann et Lebesgue.

2. Soit $g_1(x) + g_2(x) + \ldots$ une série arbitraire de fonctions sommables. En connexion avec une théorie nouvelle des dérivées et intégrales d'ordre complexe [2], nous avons introduit la méthode de sommation (W), définie par la formule

$$(3) \qquad {}^{(W)}\sum_{\nu=1}^{\infty} g_\nu(x) = \lim_{\theta \to +0} \sum_{\nu=1}^{\infty} [g_\nu(u)]_\theta(x),$$

où $[g_\nu(u)]_\theta(x)$ signifie une intégrale d'ordre $\theta > 0$ (fractionnaire) et où la série de droite est supposée convergente.

En appliquant cette idée à (1), on est amené aux limites

$$(4) \qquad c_0 + \lim_{\theta \to +0} {\sum_{n=-\infty}^{\infty}}' c_n (\pm 2n\pi i)^{-\theta} e^{2n\pi i x},$$

la puissance d'exposant $-\theta$ étant une valeur principale et l'accent rappelant la restriction $n \neq 0$; nous parlerons respectivement de *sommation* (W_+), (W_-), conformément au cas du signe plus ou du signe moins dans (4). La somme du second membre dans (4) n'est pas autre chose que l'intégrale d'ordre θ de $f(u) - c_0$ au sens de Weyl (existant pour presque tout x). Si $f(u)$ est bornée, les séries en question convergent pour tout $\theta > 0$, $x \in (0, 1)$ et l'on a

$$(5) \qquad \sum_{n=-\infty}^{\infty}{}' c_n(\pm 2n\pi i)^{-\theta} e^{2n\pi i x} = \int_0^1 f(x \pm t) Z_\theta(t)\, dt,$$

avec

$$Z_\theta(t) = \Gamma(\theta)^{-1}\zeta(1-\theta, t) \qquad (0 < t < 1),$$

$\zeta(s, u)$ désignant la fonction ζ généralisée, c'est-à-dire

$$\zeta(s, u) = \sum_{m=0}^{\infty} (m+u)^{-s} \qquad \text{pour} \quad \mathrm{R}(s) > 1.$$

Dans ce cas, on peut démontrer d'abord le

THÉORÈME I. — *Pour que* (1) *soit sommable* $(W_\pm)$ *en un point* $x \in (0, 1)$, *l'existence de*

$$(6) \qquad f\langle x \pm 0 \rangle = \lim_{\theta \to +0} \theta \int_0^\delta f(x \pm t)\, t^{\theta-1}\, dt,$$

avec $\delta > 0$ *fixé, arbitrairement petit, est nécessaire et suffisante; ces limites ne dépendent pas de* δ *et donnent respectivement la somme* (W_+) *ou* (W_-) *de* (1). *En particulier, la somme* $(W_\pm)$ *vaut* $f(x \pm 0)$, *pour autant que la limite en question existe; dans tout segment de continuité* $\subset (0,1)$, *la convergence de* $(W_\pm)$ *est uniforme.*

On trouve que (6) *est plus générale que la condition de Lebesgue* (2). Plus précisément : l'existence de $f_+(x)$ implique celle de $f\langle x+0\rangle$ avec l'égalité de ces valeurs (même résultat pour les limites à gauche), mais $f\langle x+0\rangle$, $f\langle x-0\rangle$ peuvent exister simultanément, sans qu'aucune des limites $f_+(x)$, $f_-(x)$, $f_0(x)$ existe.

Exemple : $q(x)$ paire, de période 1 et pour $0 < x \leqq (1/2)$: $q(x) = 1$ ou -1 suivant que

$$2^{-1}3^{-\nu} < x \leqq 3^{-\nu} \quad (\nu = 1, 2, \ldots) \qquad \text{ou} \qquad 3^{-\nu-1} < x \leqq 2^{-1}3^{-\nu} \quad (\nu = 0, 1, \ldots);$$

il vient

$$q\langle \pm 0 \rangle = (\log 4)(\log 3)^{-1} - 1,$$

mais $q_\pm(0)$ et $q_0(0)$ n'existent pas.

Comme l'existence de $f\langle x+0\rangle$ ou $f\langle x-0\rangle$ signifie une condition unilatérale, la méthode $(W_\pm)$ fournit en même temps une solution alternative d'un *problème de Fejér* ([3]) : déterminer séparément les limites

$f(x+0)$, $f(x-0)$ de la série de Fourier de $f(u)$, x désignant un point régulier.

3. Le procédé (4) est lié à une méthode connue de sommation, celle de Dirichlet, qui consiste pour une série arbitraire $\sum_{m=0}^{\infty} u_m$, à poser

$$\overset{(D)}{\sum_{m=0}^{\infty}} u_m = u_0 + \lim_{\theta \to +0} \sum_{m=1}^{\infty} m^{-\theta} u_m. \tag{7}$$

Cette sommation (D) n'a pas été appliquée aux séries trigonométriques jusqu'à présent. En observant que la série

$$\sum_{n=1}^{\infty} (2n\pi)^{-\theta} (a_n \cos 2n\pi x + b_n \sin 2n\pi x), \qquad \begin{Bmatrix} a_n \\ b_n \end{Bmatrix} = \int_0^1 f(t) \begin{Bmatrix} \cos \\ \sin \end{Bmatrix} 2n\pi t \, dt$$

s'obtient facilement à partir de (4), en prenant leur moyenne arithmétique, puis en utilisant certaines propositions de comparabilité et des résultats de type Tauberien de Hardy et Littlewood, il vient :

THÉORÈME II. — *La méthode* (D) *est Fourier-effective, c'est-à-dire qu'elle effectue la sommation de toute série* (1) *presque partout. Si* $f(u)$ *est bornée, alors l'existence de*

$$f\langle\langle x \rangle\rangle = \lim_{\theta \to +0} \theta \int_0^{\delta} \varphi(x, t)\, t^{\theta - 1}\, dt \tag{8}$$

($\delta > 0$, *arbitrairement petit*) *est nécessaire et suffisante pour celle de la somme* (D) *de* (1) *en* $x \in (0, 1)$; *cette dernière a la valeur* (8), *pourvu que la limite à droite existe. On a*

$$f\langle\langle x \rangle\rangle = \frac{1}{2}[f(x+0) + f(x-0)]$$

en un point régulier et il y a convergence uniforme dans tout segment de continuité $\subset (0, 1)$. *Dans notre cas, « l'effectivité » du procédé* (D), *est supérieure à celle d'Abel-Poisson (et par suite à toutes les méthodes de Cesàro).*

(1) Cf. *Math. Ann.*, 61, 1905, p. 251-280. (Cas $r = 2$.)
(2) *Acta Math. Acad. Sc. Hung.*, 10, 1959, p. 77-124.
(3) *J. Reine Angew. Math.*, 142, 1913, p. 165-188.

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Sur certaines solutions non algébriques des systèmes d'équations différentielles du deuxième ordre, couplées non linéairement par des polynomes à coefficients constants.* Note (*) de M. **Jean Valat**, transmise par M. Francis Perrin.

En étudiant les transformations (U, V) de la variable, laissant le système invariant, il est possible de trouver des solutions générales pour certains systèmes dont les coefficients sont reliés par une ou plusieurs relations.

1. Nous opérons sur la variable z d'une fonction $f[z]$, une transformation T (z). La fonction se transforme alors en une autre fonction que nous avons toujours le droit, par analogie avec les fonctions θ- et ζ-fuchsiennes, d'écrire

$$f[\mathrm{T}(z)] = \mathrm{M}(z) f[z] + \mathrm{P}(z),$$

cette écriture ne présentant un certain intérêt que pour un multiplicateur M (z) et une période P (z) relativement simples. Les dérivées première et seconde deviennent alors

$$\frac{d}{d\mathrm{T}} f[\mathrm{T}(z)] = \frac{1}{\mathrm{T}'}\{f\mathrm{M}' + f'\mathrm{M} + \mathrm{P}'\},$$

$$\frac{d^2}{d\mathrm{T}^2} f[\mathrm{T}(z)] = \left(\frac{\mathrm{M}}{\mathrm{T}'^2}\right) f'' + \left(\frac{1}{\mathrm{T}'^2}\right)\left(2\mathrm{M}' - \mathrm{M}\frac{\mathrm{T}''}{\mathrm{T}'}\right) f' + \left(\frac{1}{\mathrm{T}'^2}\right)\left(\mathrm{M}'' - \mathrm{M}'\frac{\mathrm{T}''}{\mathrm{T}'}\right) f + \left(\frac{1}{\mathrm{T}'^2}\right)\mathrm{P}'' - \left(\frac{\mathrm{T}''}{\mathrm{T}'^3}\right)\mathrm{P}'.$$

Ces relations et la relation de définition nous permettent de trouver à quel nouveau système, un système couplé non linéaire quelconque à coefficients constants ou non, donne naissance lorsqu'on effectue sur la variable z une transformation U (z) pour x et V (z) pour y en écrivant

$$x[\mathrm{U}(z)] = \mathrm{M}(z)\, x[z] + \mathrm{P}(z),$$
$$y[\mathrm{V}(z)] = \mathrm{N}(z)\, y[z] + \mathrm{Q}(z).$$

2. Nous nous limitons maintenant aux systèmes d'une Note précédente ([1]), c'est-à-dire aux systèmes $x'' = \mathrm{X}(x, y)$; $y'' = \mathrm{Y}(x, y)$ où X et Y sont des polynomes en x et y à coefficients constants, du troisième degré au plus.

3. Nous nous bornons à rechercher pour quelles transformations particulières (U, V), un système du paragraphe 2 reste invariant. Nous trouvons en général :

$$\mathrm{P} = 0 = \mathrm{Q}, \qquad \mathrm{M} = 1 = \mathrm{N}, \qquad \mathrm{U}'^2 = 1 = \mathrm{V}'^2.$$

Par suite nous avons $\mathrm{U} = \pm z + \mathrm{Cte}$; $\mathrm{V} = \pm z + \mathrm{Cte}$. Si les constantes sont les mêmes, nous obtenons pour x et y des fonctions elliptiques de mêmes périodes qui uniformisent les courbes $f(x, y) = 0$, algébriques

de genre $g \leq 1$ du système [1]. Si les constantes sont différentes, les fonctions elliptiques x et y ont des périodes fondamentales généralement incommensurables; les mouvements de Lissajous généralisés [2] répondent à la question. Mais pour des mouvements plus généraux nous tombons sur une difficulté : comment obtenir un système algébrique, par exemple

$$x'' + ax = \varepsilon_1 x^2 + \varepsilon_2 y^2, \qquad y'' + by = \delta xy,$$

entre deux fonctions elliptiques x et y, qui manifestement ne sont liées par aucune relation algébrique, puisque leurs périodes fondamentales sont supposées incommensurables ?

Cette difficulté provient d'une interprétation insuffisamment nuancée. Le résultat brutal obtenu plus haut est le suivant : $U' = \pm 1$; $V' = \pm 1$. Par suite, à l'intérieur même de l'expression de x (ou de y), rien ne nous oblige à prendre chaque fois la même constante : nous pouvons y trouver diverses fonctions elliptiques de périodes incommensurables. De plus rien ne nous dit que x (ou y) doive s'exprimer, directement, par de telles fonctions.

Nous devons donc trouver entre x et y un lien, n'ayant rien à voir avec la commensurabilité des périodes et permettant malgré tout le couplage. L'idée la plus simple est de supposer que x et y sont des combinaisons linéaires de plusieurs fonctions différentes et d'essayer d'éliminer les couplages indésirables introduits par les produits, par un choix judicieux des constantes. C'est ainsi que le système précédent devient en posant

$$x = Af + Bg, \qquad y = Cf + Dg,$$

où f et g sont deux fonctions qui peuvent d'ailleurs être prises *a priori* quelconques :

$$Af'' + aAf + Bg'' + aBg = (\varepsilon_1 A^2 + \varepsilon_2 C^2) f^2 + (\varepsilon_1 B^2 + \varepsilon_2 D^2) g^2 + 2(\varepsilon_1 AB + \varepsilon_2 CD) fg,$$
$$Cf'' + bCf + Dg'' + bDg = \delta AC f^2 + \delta BD g^2 + \delta(AD + BC) fg.$$

Posons

$$\varepsilon_1 AB + \varepsilon_2 CD = 0 = AD + BC.$$

Nous obtenons un découplage et les solutions générales du système ($a = b$; $\delta = 2\varepsilon_1$) :

$$x'' + ax = \varepsilon_1 x^2 + \varepsilon_2 y^2, \qquad y'' + ay = 2\varepsilon_1 xy^2$$

s'écrivent

$$x = Af + Bg, \qquad y = \pm\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}}(Af - Bg),$$

A et B étant deux constantes indépendantes et f, g, les fonctions ($\wp$, fonction de Weierstrass) :

$$f - \frac{a}{4\varepsilon_1 A} = \wp\left\{\sqrt{\frac{\varepsilon_1 A}{3}}\, t + t_{f_0};\ g_2 = \frac{3a^2}{4\varepsilon_1^2 A^2};\ g_3 = \frac{M}{\varepsilon_1 A}\right\};$$
$$g - \frac{a}{4\varepsilon_1 B} = \wp\left\{\sqrt{\frac{\varepsilon_1 B}{3}}\, t + t_{g_0};\ g_2 = \frac{3a^2}{4\varepsilon_1^2 B^2};\ g_3 = \frac{N}{\varepsilon_1 B}\right\};$$

où M = M (A) et N = N (B), constantes de deux intégrales premières sont déterminées par

$$M = \frac{4\varepsilon_1 A}{3}\left(f_0 - \frac{a}{4\varepsilon_1 A}\right)^3 - \frac{a^2}{4\varepsilon_1 A}\left(f_0 - \frac{a}{4\varepsilon_1 A}\right) - (f'_0)^2,$$

$$N = \frac{4\varepsilon_1 B}{3}\left(g_0 - \frac{a}{4\varepsilon_1 B}\right)^3 - \frac{a^2}{4\varepsilon_1 B}\left(g_0 - \frac{a}{4\varepsilon_1 B}\right) - (g'_0)^2.$$

En résumé nous avons quatre constantes : A; t_{f_0}; B; t_{g_0}, qui seront déterminées par les quatre équations des conditions initiales. Nous n'effectuerons pas la discussion.

Nous reviendrons sur les méthodes que nous venons d'indiquer et sur les solutions non algébriques.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) J. VALAT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 198.

(2) J. VALAT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 630.

AÉROTHERMIQUE. — *Étude, par des procédés thermiques, de l'agitation des corpuscules dans un lit fluidisé.* Note de MM. **Edmond A. Brun** et **Gérard Donnadieu**, transmise par M. Joseph Pérès.

Dans un lit fluidisé, le déplacement des corpuscules est tel que toute hétérogénéité initiale dans la distribution des corpuscules disparaît au bout d'un temps de fluidisation relativement court. Cette « diffusion forcée » des corpuscules au cours de la fluidisation est étudiée, par des moyens thermiques, à l'aide de l'appareil décrit dans une Note antérieure ([1]).

1. M. Leva et M. Grummer ([2]) ont mis en évidence l'agitation des corpuscules dans un lit fluidisé en introduisant brusquement, dans la partie supérieure du lit formé de grains blancs, une couche de grains noirs ayant les mêmes caractéristiques que les grains blancs. Une teinte uniforme grise apparaît au bout d'un temps t_s, d'environ 10 s pour des lits dont la hauteur L est de 10 cm. L'auteur définit le « *coefficient de diffusion* » des corpuscules par la relation

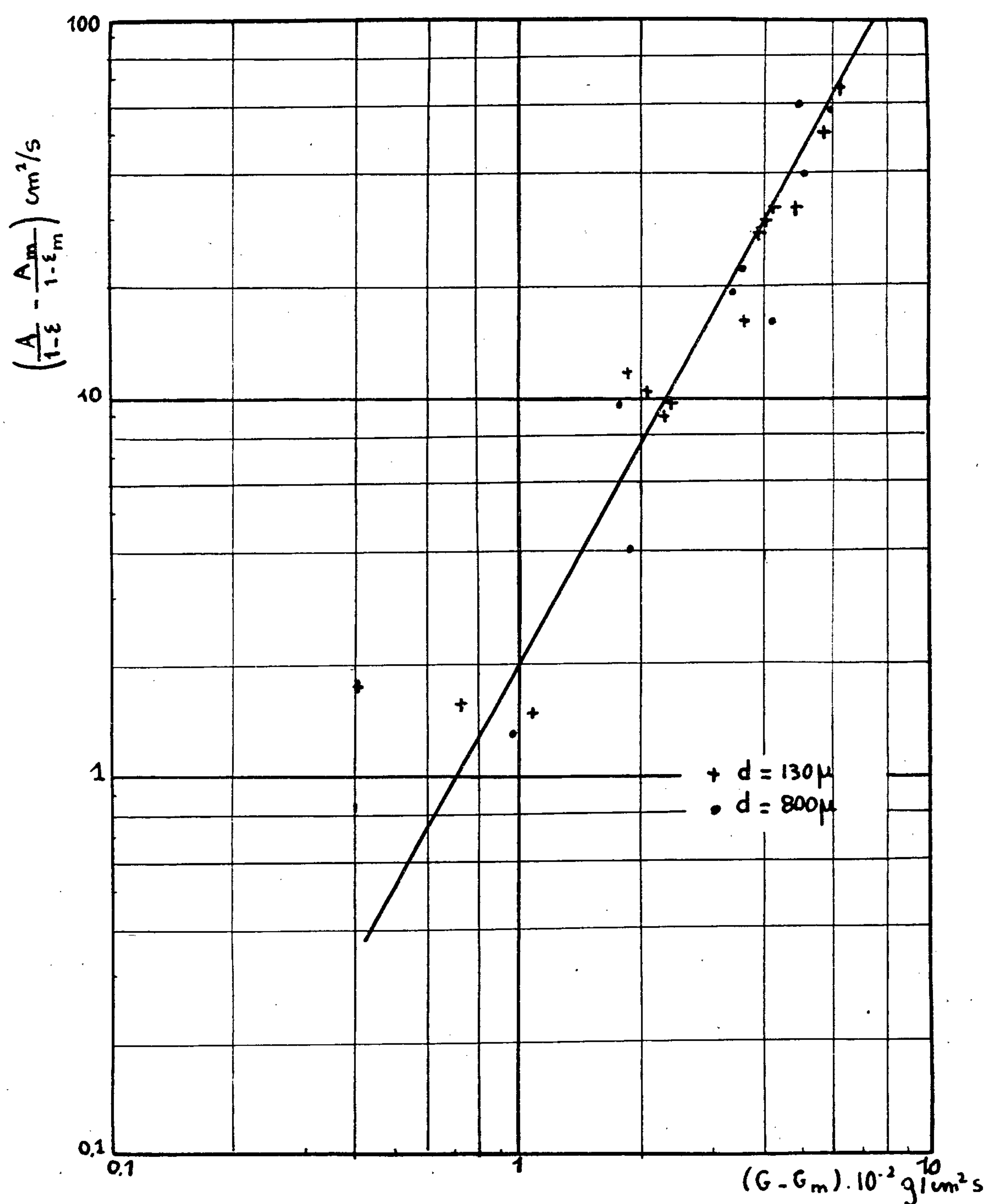
$$D_s = \frac{L}{2t_s}.$$

La détermination subjective du temps t_s et le fait que l'observation de la teinte se fait sur le pourtour du lit où un phénomène de couche limite ralentit le mouvement des corpuscules nous a conduits à employer une autre méthode d'étude du phénomène.

2. Au lieu de partir d'une hétérogénéité de couleur, nous créons, dans le lit fixe, une hétérogénéité thermique en y faisant passer un courant d'air chaud, à une vitesse suffisamment faible pour que le seuil de fluidisation ne soit pas atteint. A l'instant o, où commence la fluidisation, le dispositif représenté sur la figure 1 de la Note précitée permet de connaître la distribution des températures dans le lit. A partir de l'instant o, on enregistre la température en fonction du temps, et cela en divers points du noyau central du lit fluidisé. Au bout d'un temps très court, de l'ordre de quelques secondes, la température est la même en tous les points situés au-delà d'une faible distance de la section d'entrée, et elle est alors sensiblement égale à la température moyenne θ_m des corpuscules obtenue en planimétrant la courbe, à l'instant o, des températures du lit fixe en fonction de la cote x : la chaleur reçue par l'ensemble des corpuscules au cours de la période d'homogénéisation est en effet très faible, surtout si l'on choisit, comme il a été fait dans nos dernières expériences, une température d'entrée d'air de fluidisation voisine de la température θ_m. Nous allons montrer que, de la courbe d'enregistrement de la température en un point en fonction du temps, il est possible de déduire la *diffusivité*

thermique A qu'entraîne l'agitation des corpuscules. Cette diffusivité thermique est d'ailleurs égale au coefficient de diffusion D_s.

3. Une simple application numérique de la relation (3) de la Note précitée montre qu'un écart de température $\theta - T$, même faible, entre la température θ des corpuscules et la température T de l'air entraîne un



gradient $\partial T/\partial x$ élevé, par exemple 20 fois plus grand que l'écart, et cela que le régime soit ou non établi. Comme $\partial T/\partial x$ est, dans les conditions expérimentales, inférieur au gradient $\partial \theta/\partial x$ à l'instant o, l'écart $\theta - T$ est, hors de la zone d'entrée, toujours faible, bien inférieur au demi-degré (*loc. cit.*). Ainsi, *hors de la zone d'entrée*, nous pourrons, avec une bonne approximation, supposer que les thermocouples mesurent aussi bien la température de l'air que celle des corpuscules; la courbe d'enregistrement donne sensiblement la loi $\theta = f(t)$.

De plus, la loi d'évolution de la température θ au point de cote x [notations de la référence [1]] :

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} = C_H \frac{\varepsilon}{\zeta} \frac{Gc_p}{\rho_s c_s}(T-\theta) + \frac{A}{1-\varepsilon}\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}$$

donne, dans le cas de la période d'homogénéisation,

$$(1) \qquad \frac{\partial\theta}{\partial t} = \frac{A}{1-\varepsilon}\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2},$$

car le terme en $\partial^2\theta/\partial x^2$ est alors beaucoup plus grand que le terme en $T-\theta$ (le rapport $\rho c_p/\rho_s c_s$ est très petit).

Compte tenu des conditions aux limites particulières, l'équation (1) est facile à résoudre en cherchant une solution de la forme $\theta(x, t) = g(x) f(t)$ et en se limitant aux premiers termes du développement de la fonction θ. Si l'on connaît, pour une valeur donnée de x, les valeurs de θ à divers instants t, on en déduira la valeur de A. Dans le cas de billes de verre de diamètre $d = 130\,\mu$ et d'un débit massique unitaire de l'air G égal à 10^{-2} g/cm^2.s, nous trouvons A = 12,5 cm^2/s, valeur sensiblement double de celle obtenue par Leva dans des conditions analogues.

4. Pour étudier la diffusivité thermique du lit fluidisé, il est préférable de remplacer la grandeur A par la grandeur $A/(1-\varepsilon)$ qui ramène la diffusivité au volume propre du solide : l'avantage de ce changement est d'isoler l'influence de l'agitation en faisant disparaître celle de l'expansion.

Les résultats, portés sur le graphique 1, donnent les valeurs de $A/(1-\varepsilon)$ en fonction de $G-G_m$, où G_m est le débit massique unitaire de seuil de fluidisation; la valeur A_m de A, correspondant à ce seuil, est obtenue par extrapolation. En unités C. G. S., la courbe se traduit par l'expression simple

$$(2) \qquad \frac{A}{1-\varepsilon} - \frac{A_m}{1-\varepsilon_m} = 17\,500\,(G-G_m)^2.$$

Compte tenu des hypothèses faites (grains isothermes, grande capacité thermique des grains devant celle de l'air, non-intervention du coefficient C_H, etc.), on peut essayer de mettre la formule (2) sous une forme adimensionnelle. Provisoirement, nous proposons

$$(3) \qquad \frac{A}{(1-\varepsilon)\nu} - \frac{A_m}{(1-\varepsilon_m)\nu} = 4,35\left[\left(\frac{G^3}{\rho^2 g\mu}\right)^{\frac{1}{3}} - 0,005\,\frac{\varepsilon_m^3}{1-\varepsilon_m}\left(\frac{\rho_s-\rho}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{g\rho(\rho_s-\rho)\,d^3}{\mu^2}\right)^{\frac{2}{3}}\right].$$

Dans cette expression, ε_m est la porosité du lit au seuil de fluidisation.

(1) BRUN et DONNADIEU, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1605.
(2) LEVA et GRUMMER, *Chem. Eng. Progr.*, 48, 1952, p. 307.

AÉROTHERMIQUE. — *Étude, en régime non permanent, d'un cas de convection ou de diffusion forcée unidimensionnelle.* Note de M. **Pierre Calvet**, transmise par M. Joseph Pérès.

Soit un écoulement à une dimension, au long d'une surface d'échange où, à l'abscisse x et à l'instant t, la température est θ; au même instant et à la même abscisse, la température T du fluide satisfait à l'équation générale

(1) $$\frac{\partial}{\partial t}(A\rho c_p T) + \frac{\partial}{\partial x}(A\rho u c_p T) = l\alpha(\theta - T);$$

A est la section contractée, l la surface d'échange par unité de longueur, α le coefficient local de convection, u la vitesse locale du fluide, ρ sa masse volumique et c_p sa chaleur spécifique, supposée constante. On néglige la conductibilité thermique du fluide, ainsi que la perte de charge. Une relation très analogue est valable pour les concentrations d'un constituant adsorbé par la surface d'échange.

Si A et le débit unitaire ρu sont constants (indépendants de t et de x), on a

(2) $$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{T}{u}\right) + \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\alpha}{\rho u c_p}\frac{l}{A}(\theta - T).$$

En général, pendant la durée de passage du fluide au long d'un élément de surface d'échange, T varie peu localement, en sorte que $\partial(T/u)/\partial t$ reste négligeable devant $\partial T/\partial x$.

Dans le cas d'un échangeur à accumulation (ou d'un dessiccateur), constitué par exemple par un lit poreux cylindrique, la relation correspondant à (1), pour le solide fixe, désigné par l'indice s, s'écrit, puisque $u_s = 0$,

(3) $$\frac{\partial}{\partial t}(A\rho_s c_s \theta) = l\alpha(T - \theta).$$

Les variables réduites

$$\xi = \frac{\alpha}{\rho u c_p}\frac{l}{A}x, \qquad \tau = \frac{\alpha}{\rho_s c_s}\frac{l}{A}t,$$

permettent de transformer les équations (2) et (3) en le système

(4) $$\frac{\partial T}{\partial \xi} = \theta - T, \qquad \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = T - \theta.$$

On peut alors déterminer une fonction φ, définie par $T = \partial\varphi/\partial\tau$ et $\theta = -\partial\varphi/\partial\xi$, qui donne

(5) $$\frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi\,\partial\tau} + \frac{\partial\varphi}{\partial\xi} + \frac{\partial\varphi}{\partial\tau} = 0.$$

L'équation (5) se ramène à

(6) $$\frac{\partial^2 z}{\partial\xi\,\partial\tau} - z = 0, \qquad \text{avec} \quad z = \varphi\, e^{\xi+\tau}.$$

Cette dernière équation a été résolue par la méthode de Riemann dans le cas fréquent où les conditions aux limites sont les valeurs connues de la condition d'entrée $T_e = T(\xi = 0, \tau)$, et de la condition initiale $\theta_0 = \theta(\xi, \tau = 0)$. Les valeurs correspondantes de θ_0 et de T_e sont déterminées par simple résolution des équations différentielles du système (4), pour $\xi = 0$ et $\tau = 0$. L'équation en z, auto-adjointe, admet pour fonction de Riemann

$$f = J_0\left(2i\sqrt{(\xi-\xi')(\tau-\tau')}\right)$$

(J_0, fonction de Bessel de première espèce d'ordre 0) et, finalement,

$$(7)\qquad z(\xi,\tau) = z_0(\xi) + z_e(\tau) - J_0\left(2i\sqrt{\xi\tau}\right) z_{(\xi=0,\tau=0)} - \int_0^{\xi} z_0(\xi') \frac{\partial f_{(\tau=0)}}{\partial \xi'} d\xi' - \int_0^{\tau} z(\tau') \frac{\partial f_{(\xi=0)}}{\partial \tau'} d\tau',$$

d'où T et θ par dérivation.

On a obtenu les mêmes expressions de T et θ en effectuant, sur le système (4), une double transformation de Laplace portant sur ξ et τ (variables de Laplace p et q), en sorte que

$$\underset{\xi}{\mathcal{L}}\underset{\tau}{\mathcal{L}} T = \frac{(q+1)\mathfrak{T} + \Theta}{pq+p+q}, \qquad \underset{\xi}{\mathcal{L}}\underset{\tau}{\mathcal{L}} \theta = \frac{\mathfrak{T} + (p+1)\Theta}{pq+p+q},$$

où

$$\mathfrak{T}_{(q)} = \int_0^{\infty} e^{-q\tau} T_e(\tau)\, d\tau, \qquad \Theta_{(p)} = \int_0^{\infty} e^{-p\xi} \theta_0(\xi)\, d\xi,$$

En considérant les deux cas élémentaires « impulsionnels » :

$$1 \left| \begin{array}{l} T_{e1} = 0, \\ \theta_{01} = \Upsilon'_{(\xi)} \end{array} \right. \quad \text{d'où} \quad \left| \begin{array}{l} \mathfrak{T}_1 = 0 \\ \Theta_1 = 1 \end{array} \right.$$

et

$$2 \left| \begin{array}{l} T_{e2} = \Upsilon'_{(\tau)} \\ \theta_{02} = 0 \end{array} \right. \quad \text{d'où} \quad \left| \begin{array}{l} \mathfrak{T}_2 = 1 \\ \Theta_2 = 0 \end{array} \right.$$

on obtient les solutions T_1 et θ_1; T_2 et θ_2 se déduisant de T_1 et θ_1 par échange de T et θ, $\mathfrak{T}$ et Θ, ξ et τ, et des indices e et o.

On trouve, avec $F = e^{-(\xi+\tau)} J_0\left(2i\sqrt{\xi\tau}\right)$,

$$T_1 = \theta_2 = F(\xi, \tau),$$

$$T_2 = \frac{\partial F}{\partial \tau} + F + e^{-(\xi+\tau)}\Upsilon'_{(\tau)}, \qquad \theta_1 = \frac{\partial F}{\partial \xi} + F + e^{-(\xi+\tau)}\Upsilon'_{(\xi)}.$$

A partir de ces solutions élémentaires, on peut traiter le cas de conditions T_e et θ_0 quelconques, par produits de composition

$$T = [\theta_0 \star T_1]_\xi + [T_e \star T_2]_\tau = [\theta_0 \star F]_\xi + \frac{\partial}{\partial \tau}[T_e \star F]_\tau + [T_e \star F]_\tau,$$

$$\theta = [\theta_0 \star \theta_1]_\xi + [T_e \star \theta_2]_\tau = \frac{\partial}{\partial \xi}[\theta_0 \star F]_\xi + [\theta_0 \star F]_\xi + [T_e \star F]_\tau,$$

$$T - \theta = -\frac{\partial}{\partial \xi}[\theta_0 \star F]_\xi + \frac{\partial}{\partial \tau}[T_e \star F]_\tau.$$

Ces expressions sont d'une manipulation facile sur une calculatrice numérique.

Les solutions impulsionnelles ont été utilisées expérimentalement pour la détermination des coefficients de transport de chaleur dans un lit poreux ([1]). Une brève bouffée de chaleur est injectée dans un écoulement de fluide à débit constant, à l'entrée d'un lit poreux (impulsion T_{e2}). L'évolution de la température du fluide à la sortie du lit est enregistrée et coïncide assez bien avec la courbe théorique. Le maximum de cette courbe correspond aux coordonnées réduites $\tau^\star$, $\xi^\star$, liées par la condition d'annulation de la dérivée $(\partial T_2/\partial \tau)_{\tau^\star} = 0$.

En pratique, si $\xi^\star$ est assez grand, cette condition se réduit à $\xi^\star = \tau^\star$. On planimètre l' « impulsion » d'entrée et on la ramène à un créneau théorique de durée unité et de hauteur T_u. De la valeur T_m expérimentale du maximum obtenu à la sortie du lit $x^\star$, à l'instant $t^\star$, on déduit la valeur $t^\star . T_m/T_u$ qui peut se calculer d'avance en fonction de $\tau^\star$ ou $\xi^\star$, d'où $\xi^\star$ et le coefficient α. Il n'est pas nécessaire de mesurer le débit ρu qui peut être déterminé à partir du rapport $(x^\star/t^\star) : (\xi^\star/\tau^\star)$, indépendant de α.

([1]) P. CALVET et G. DONNADIEU, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2324.

HYDRAULIQUE. — *Hauteur de suintement et dimensions du matériau perméable dans une digue à faces verticales.* Note (*) de M. **Charles-Sébastien Gerber**, transmise par M. Léopold Escande.

L'étude directe des courbes $x = \text{Cte}$ du plan transformé permet d'évaluer l'erreur faite en négligeant le suintement. Cette erreur est, pour certaines valeurs de α, inférieure au diamètre des grains constituant le massif perméable.

Dans une Note précédente, nous avons montré, en calculant y dans le domaine transformé, l'existence théorique du suintement quel que soit le niveau aval.

Afin de préciser l'importance de l'erreur ainsi commise, il faut calculer x. Puisque x et y sont harmoniques conjuguées, on a

$$x = \int_0^X \left(\frac{\partial y}{\partial Y}\right)_{(X,Y)} dX - \int_0^Y \left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)_{(0,Y)} dY + C. \tag{1}$$

Compte tenu de la valeur de y donnée antérieurement, on obtient

$$x = H_1 \left\{ \frac{1+\alpha}{2\beta} X_r + 4 \frac{(1-\alpha)}{\pi^2} \sum_1^\infty \frac{\sin n\pi X_r}{n^2} \, \frac{\operatorname{ch} n\pi\beta Y_r}{\operatorname{sh} n\pi\beta} \right\} + C. \tag{2}$$

Les conditions aux limites donnent

$$x = 0 \quad \text{pour } X_r = 0, \qquad \text{d'où} \qquad C = 0,$$
$$x = L \quad \text{pour } X_r = 1$$

d'où

$$L = H_1 \frac{1+\alpha}{2\beta}, \tag{3}$$

soit en remplaçant α et β par leur valeur

$$\frac{q}{K} = \frac{H_1^2 - H_2^2}{2L}. \tag{4}$$

En posant $x_r = x/L$, (2) s'écrit alors

$$x_r = X_r + \frac{8\beta}{\pi^2} \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \sum_1^\infty \frac{\sin n\pi X_r}{n^2} \, \frac{\operatorname{ch} n\pi\beta Y_r}{\operatorname{sh} n\pi\beta}. \tag{5}$$

Pour la surface libre A′ D′, $Y_r = 1$, d'où

$$x_{r(A'D')} = X_r + \frac{8\beta}{\pi^2} \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \sum_1^\infty \frac{\sin n\pi X_r}{n^2 \operatorname{th} n\pi\beta}. \tag{6}$$

La fonction représentée par la série du deuxième membre est positive pour $0 < X_r < 1$. Elle présente un maximum pour $X_r = 0{,}5$ abscisse de l'axe de symétrie.

D'autre part,

$$\left(\frac{\partial x_r}{\partial X_r}\right)_{A'D'} = \infty \qquad \text{pour} \qquad X_r = 0 \text{ et } 1.$$

Il en résulte (*fig.* 1) qu'il existe toujours sur A′ D′ un point $F'_{(X''_r<1)}$, où $x_r = 1$. Ceci montre à nouveau qu'il y a toujours suintement sur la face aval. D'autre part, la relation $\partial x/\partial X = \partial y/\partial Y$ montre que le lieu des points où $x_{(X_r,\, Cte)}$ est maximal est confondu avec le lieu des points à tangente verticale des courbes $y_r = $ Cte. Il en résulte que sur A′ D′, $X''_r < X'_r$ (*fig.* 1 et 2).

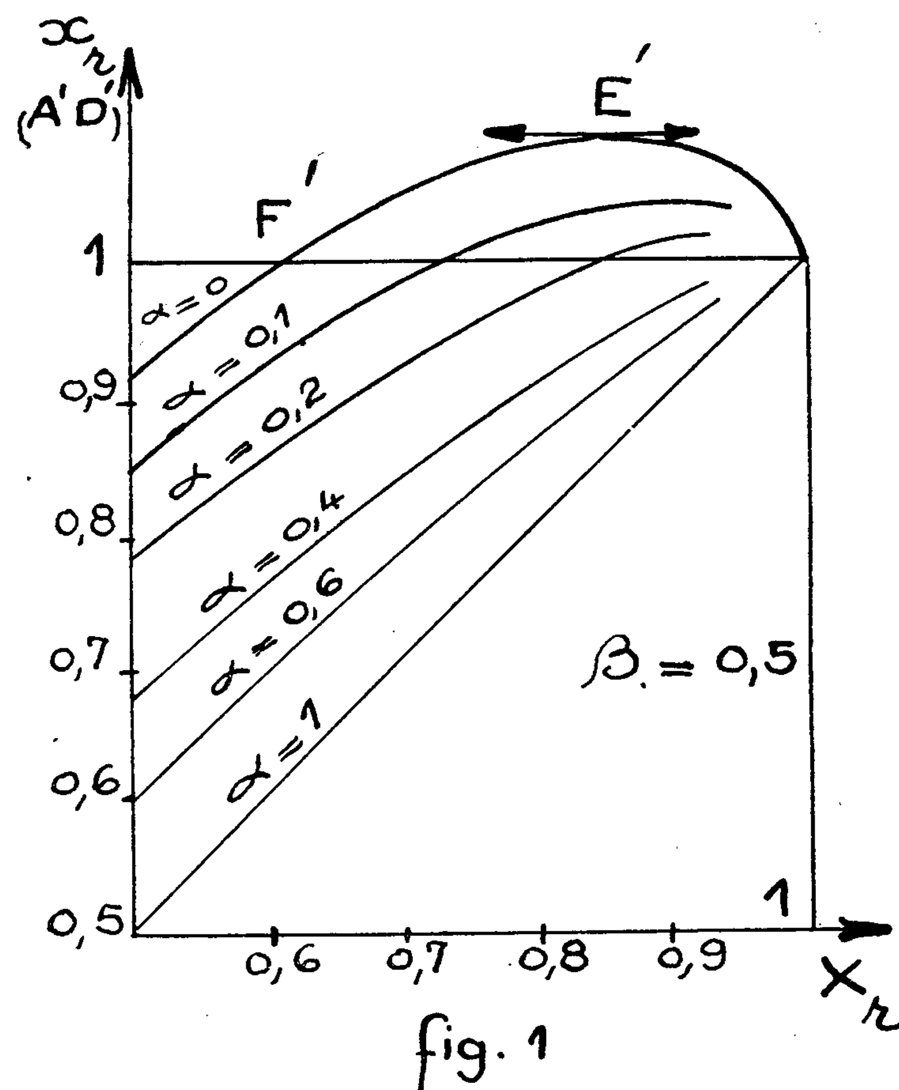


fig. 1

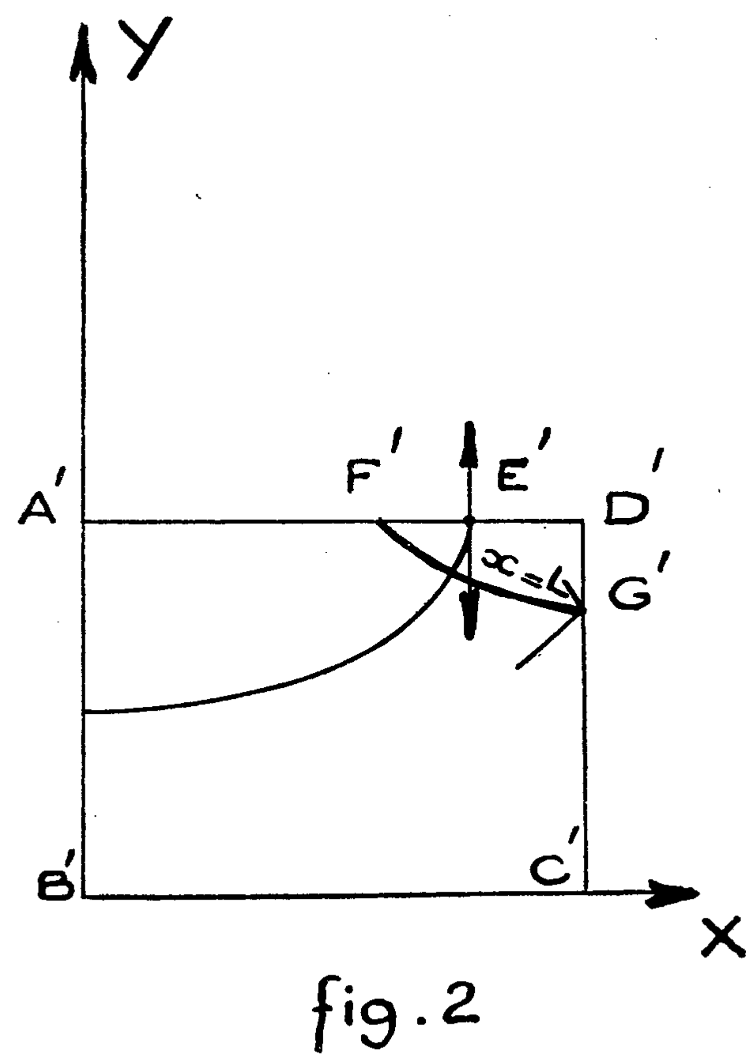


fig. 2

La courbe $x = L$ partant de F′ coupe normalement C′ D′ au point singulier G′ pour lequel

$$\frac{\partial y_r}{\partial X_r} = 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial y_r}{\partial Y_r} = 0.$$

La première condition est satisfaite sur tout le segment C′ D′.

La deuxième condition fournit l'ordonnée Y_r du point G′, solution de l'équation

$$(7) \qquad \frac{1+\alpha}{2} - 4\beta\frac{(1-\alpha)}{\pi}\sum_{1}^{\infty}\frac{\operatorname{ch} n\pi\beta Y'_r}{n \operatorname{sh} n\pi\beta} = 0.$$

Supposer qu'il n'existe pas de suintement revient à confondre F′ G′ et D′. Les erreurs relatives commises sont donc égales à

$$\frac{F'D'}{A'D'} = 1 - X''_r,$$

et

$$\frac{G'D'}{C'D'} = 1 - Y'_r.$$

Les équations (6) et (7) permettent, pour chaque valeur de β, de calculer le rapport $\alpha = H_2/H_1$ qui correspond à des valeurs de X''_r et Y'_r donc à des erreurs, fixées à l'avance. Les résultats obtenus pour $\beta = 0{,}5$ sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Erreur relative.	10^{-2}.	10^{-3}.	10^{-4}.	10^{-5}.
$\alpha_{F'}$	0,466	0,617	0,702	0,755
$\alpha_{G'}$	0,524	0,651	0,717	0,760

Dans l'étude des écoulements d'infiltration, on assimile le milieu réel à un milieu fictif continu de coefficient de perméabilité K. En fait, le milieu réel est constitué par une phase solide traversée par des vides interconnectés à l'intérieur desquels circule l'eau. Toute théorie ne pourra donc être vérifiée qu'au diamètre près des grains constituant le massif.

Il en résulte que, au point de vue physique, tout se passe comme s'il existait deux types d'écoulement, avec et sans suintement.

Ces considérations permettent de définir un domaine dans lequel il est possible de déterminer rapidement la surface libre sans aucun tâtonnement en construisant un modèle analogique très simple.

(*) Séance du 1er août 1960.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le passage de l'Optique géométrique à l'Optique ondulatoire.* Note (*) de M. **Nicholas Chako**, présentée par M. Louis de Broglie.

Suivant la méthode d'une Note précédente, nous avons déduit l'équation des ondes de l'Optique ondulatoire des équations de l'Optique géométrique pour les milieux isotropes. L'extension aux milieux non-isotropes pourrait se faire avec de légères modifications.

1. Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré comment s'effectue le passage de la Mécanique classique à la Mécanique ondulatoire. A part l'hypothèse fondamentale contenue dans la formule énergie-fréquence d'Einstein, la méthode est basée seulement sur les considérations classiques du système dynamique. La façon d'obtenir l'équation de Schrödinger diffère en plus d'un point d'autres méthodes bien connues. De plus, la méthode esquissée dans ([1]) éclaire le rôle du théorème fondamental de Poincaré dans cette théorie, et aussi des exposants caractéristiques du point de vue de la stabilité du système. C'est pourquoi nous avons souligné l'importance du théorème de Poincaré sur l'existence d'intégrales uniformes des équations du mouvement de la dynamique. L'existence des intégrales uniformes assure l'existence de l'équation d'ondes de la forme de Schrödinger et, comme l'énergie est toujours une intégrale uniforme, dans les systèmes dynamiques, notre analyse montre qu'il existe une équation d'ondes de Schrödinger associée, correspondant à l'énergie totale du système classique.

2. Dans notre Note, nous avons mentionné l'analogie entre l'Optique géométrique et la Dynamique classique. On doit s'attendre à pouvoir déduire l'équation d'ondes de l'Optique ondulatoire de l'Optique géométrique en suivant l'analyse présentée dans la Note. Passant sur les détails, nous procédons comme suit.

Pour un milieu isotrope, les équations canoniques de l'Optique géométrique prennent la forme

$$(1)\qquad x_i = \mu H_{y_i}, \qquad y_i = -\mu H_{x_i} \qquad \left(\frac{dx}{d\tau} = x\right) \qquad (i = 1, 2, \ldots, n,)$$

où τ est une variable par laquelle nous représentons le rayon lumineux paramétriquement, et μ est un facteur qui n'affecte pas la forme géométrique des rayons, mais seulement leur représentation paramétrique. La fonction d'Hamilton

$$(2)\qquad H(x_i, y_i) = 0, \qquad \left[H = -(n^2 - y_i y_i)^{\frac{1}{2}}\right] \qquad (i = 1, 2, 3)$$

et l'analogue de l'équation d'Hamilton-Jacobi est de la forme

$$(3)\qquad \sum \psi_{x_i}^2 - n^2(x_i) = 0, \qquad (y_i = \psi_{x_i})$$

n étant l'indice de réfraction du milieu. La fonction ψ correspond à V et $\varphi = \psi - ct$ à S de la Note ([1]). Si ψ est une intégrale complète de (3), alors les

coordonnées et les directions des rayons sont trouvées par les équations

$$y_i = \psi_{x_i}, \qquad \beta_i = -\psi_{\alpha_i}, \tag{4}$$

où α_i et β_i sont des constantes arbitraires et indépendantes.

Utilisant maintenant des arguments semblables à ceux utilisés pour déduire l'équation de Schrödinger, nous prenons une fonction arbitraire $u = u(\psi - ct)$ de classe C^2, et comme dans notre Note précédente nous obtenons

$$\nabla^2 u + \frac{1}{c}\alpha u_t - \frac{n^2}{c^2} u_{tt} = 0, \tag{5a}$$

ou

$$\nabla^2 u - \frac{1}{v^2} u_{tt} = 0 \tag{5b}$$

puisque le coefficient de la première dérivée de u s'annule quand les exposants caractéristiques s'annulent, et où nous avons remplacé n^2 par c^2/v^2, v étant la vitesse de propagation dans le milieu. Ainsi nous avons obtenu l'équation de la propagation des ondes d'optique pour des milieux isotropes.

Cependant, nous voulons indiquer, que l'équation (14) de la Note précédente peut s'écrire

$$\nabla^2 u - \frac{1}{v^2} u_{tt} = 0, \qquad v = E(2mE - U)^{-\frac{1}{2}}, \tag{6}$$

où v est la vitesse de phase des particules matérielles. C'est l'équation d'ondes de l'optique corpusculaire.

Pour les problèmes où les exposants ne s'annulent pas, l'équation (5a) contient aussi la première dérivée de u par rapport au temps. Puisque le coefficient doit être un imaginaire pur (exposant imaginaire pur), l'équation ressemble à celle de la propagation des ondes dans un milieu dispersif. Il est intéressant de noter que si nous cherchons une solution particulière de (5a) de la forme

$$u(x, t) = u(x_i)\exp(2\pi i\nu t), \tag{7}$$

alors (5a) se réduit à

$$\nabla^2 u + \left(\frac{2\pi i\nu}{c}\alpha + \frac{4\pi^2 n^2 \nu^2}{c^2}\right)u = 0, \tag{8}$$

semblable à l'équation donnée par M. de Broglie [2], à condition de prendre pour les exposants les valeurs

$$\alpha = \frac{2\pi i}{hc}\left(\frac{m^2 c^4}{h\nu}\right).$$

Il faut poursuivre plus loin l'étude pour comprendre les principes présidant au passage de la représentation par ondes à la représentation par particules ou rayons lumineux, et pour donner une preuve rigoureuse de la vieille question; l'optique géométrique et la mécanique classique sont-elles des cas limites de l'Optique physique et de la Mécanique ondulatoire respectivement?

(*) Séance du 25 juillet 1960.

[1] N. Chako, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 645.

[2] L. de Broglie, *J. Phys. Rad.*, 7, 1926, p. 321.

THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ. — *Propriétés des opérateurs de collision linéaires. Étude d'un cas particulier.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Naze**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans une précédente Note on a donné des propriétés des opérateurs J et K. On montre ici que pour une loi d'interaction en $1/r^5$ les fonctions propres de K sont des produits de fonctions sphériques et de polynomes de Sonine. On calcule les valeurs propres.

1. Les notations utilisées seront celles de la Note précédente [1].

L'hypothèse d'une force d'interaction inversement proportionnelle à la cinquième puissance de la distance des particules apporte de grandes simplifications dans l'étude de l'équation de Boltzmann-Maxwell, la section différentielle efficace de collision étant inversement proportionnelle au module de la vitesse relative des particules; σ ne dépend donc plus de la vitesse relative, mais seulement de l'angle de déviation $\chi = \pi - 2\psi$. Wang Chang et Uhlenbeck, puis L. Waldmann [1] ont montré qu'alors l'opérateur J, relatif à des interactions entre particules de même masse, et qui intervient dans la résolution approchée de l'équation de Boltzmann-Maxwell d'un gaz simple admet pour base propre complète la suite $\left\{ Y_{lm}\, c^l\, S^{(p)}_{l+\frac{1}{2}}(\beta c^2) \right\}$. $S^{(p)}_r(x)$ est le polynome de Sonine ($r \geqq 0$, $p \geqq 0$) d'ordre r et de rang p, coefficient de s^p dans le développement suivant les puissances croissantes de s de

$$\Phi_r(x, s) = (1-s)^{-r-1} \exp\left(-\frac{sx}{1-s}\right) \qquad (0 \leqq s < 1)$$

et vérifie la relation d'orthogonalité

$$\int_0^\infty e^{-x}\, S^{(p)}_r(x)\, S^{(p')}_r(x)\, x^r\, dx = \frac{\Gamma(r+p+1)}{p\,!}\, \delta_{p,p'}.$$

On a plus précisément

$$J\left(Y_{lm}\, c^l\, S^{(p)}_{l+\frac{1}{2}}(\beta c^2)\right) = -\,\omega_{lp}\, Y_{lm}\, c^2\, S^{(p)}_{l+\frac{1}{2}}(\beta c^2),$$

les valeurs propres ω_{2p} ayant pour expression (1)

$$\omega_{lp} = 2\pi\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} [1 - \sin^{l+2p}\psi\, P_l(\sin\psi) - \cos^{l+2p}\psi\, P_l(\cos\psi)]\, \sigma(\psi) \sin\psi\, d\psi.$$

$P_l(x)$ est le polynome de Legendre d'ordre l et d'argument x. On vérifie que $\omega_{00} = \omega_{01} = \omega_{10} = 0$, les fonctions propres correspondantes étant $S^{(0)}_{\frac{1}{2}} = 1$, $S^{(1)}_{\frac{1}{2}} = 3/2 - \beta c^2$, et cC_{11}, cS_{11}, cC_{10}, composantes sphériques de $\vec{c}$ [2].

2. On se propose de montrer que la suite $\left\{ Y_{lm} c^l S^{(p)}_{l+\frac{1}{2}}(\beta c^2) \right\}$ est base propre complète de K, toujours pour une loi d'interaction en $1/r^5$.

Rappelons que K est l'opérateur de collision linéaire qui apparaît dans l'étude des gaz faiblement ionisés : les molécules étant nombreuses, on peut négliger d'une part les effets sur les molécules des chocs molécules-particules chargées, d'autre part les effets des chocs entre particules chargées. Si, en outre, la force rieure $\vec{X}$ est due à des champs électriques et magnétiques, les molécules (masse m_1) ont une fonction de distribution des vitesses maxwellienne à la température T,

$$\mathrm{N}\left(\frac{\beta_1}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\exp(-\beta_1 c_1^2), \qquad \beta_1=\frac{m_1}{2k\mathrm{T}}, \qquad \beta=\frac{m}{2k\mathrm{T}},$$

tandis que la fonction de distribution $e^{-\beta c^2}\varphi$ d'une particule chargée de masse m vérifie l'équation linéaire

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t}+e^{+\beta c^2}\vec{\mathrm{X}}\frac{\vec{\partial}}{\partial c}(e^{-\beta c^2}\varphi)=\mathrm{K}\varphi\equiv\iint e^{-\beta_1 c_1^2}(\varphi'-\varphi)\sigma\,\underline{dk}\,\underline{dc_1}.$$

Une assez bonne approximation consiste à supposer entre molécules et particules chargées une loi d'interaction du type dipôle induit, précisément en $1/r^5$; d'où l'intérêt de connaître une base complète propre de K dans ce cas.

A cet effet, appliquons K à la fonction dépendant d'un paramètre s et d'un vecteur arbitraire $\vec{v}$,

$$\varphi(\vec{c},\vec{v},s)\equiv\Phi_{l+\frac{1}{2}}(\beta c^2,s)\exp\left(\frac{s}{1-s}2\beta\,\vec{c}.\vec{v}\right).$$

La quantité $\varphi'-\varphi$ dépend de $\vec{c}$, $\vec{c}_1$, ψ, ε, tandis que σ ne dépend que de ψ. On peut donc effectuer les intégrations successives par rapport à $\vec{c}_1$, ε.

On obtient l'expression

$$\begin{aligned}(1-s)^{-l}\mathrm{K}\varphi=2\pi\left(\frac{\pi}{\beta_1}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\Big\{&\Phi_{\frac{1}{2}}(\beta c^2,s')\,e^{s''}\\ &\times\exp\left[\frac{s}{1-s'}(1-2\mathrm{M}_1\cos^2\psi)\,2\beta\,cv\cos\theta\right]\\ &\times\mathrm{J}_0\left[2i\mathrm{M}_1\frac{s\beta\,cv\sin\theta\sin2\psi}{1-s}\right]\\ &-\Phi_{\frac{1}{2}}(\beta c^2,s)\exp\left[\frac{s}{1-s}\,2\beta\,cv\cos\theta\right]\Big\}\sigma(\psi)\sin\psi\,d\psi,\end{aligned}$$

où

$$\vec{v}.\vec{c}=cv\cos\theta, \qquad \mathrm{M}=\frac{m}{m+m_1}, \qquad \mathrm{M}_1=\frac{m_1}{m+m_1},$$

$$s'=(1-4\mathrm{MM}_1\cos^2\psi)\,s, \qquad s''=\left(\frac{s}{1-s}\right)^2\frac{4\mathrm{MM}_1\cos^2\psi}{1+4\mathrm{MM}_1\dfrac{s}{1-s}\cos^2\psi}.$$

En développant les exponentielles en séries de polynomes de Legendre, et en utilisant la proposition 2 ([2]) on peut montrer que

$$K\left(C_{l_0} c^l S^{(p)}_{l+\frac{1}{2}}(\beta c^2)\right) = -\lambda_{lp} C_{l_0} c^l S^{(p)}_{l+\frac{1}{2}}(\beta c^2),$$

$$\lambda_{lp} = 2\pi\left(\frac{\pi}{\beta_1}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left\{ 1 - (1 - 4\,MM_1 \cos^2\psi)^{\frac{l}{2}+p}\, P_l\left(\frac{1 - 2\,M_1\cos^2\psi}{\sqrt{1 - 4\,MM_1\cos^2\psi}}\right)\right\} \sigma(\psi)\sin\psi\, d\psi.$$

Il résulte alors des propriétés 2 ([2]) que $Y_{lm} c^l S^{(p)}_{l+\frac{1}{2}}(\beta c^2)$ est fonction propre de K associée à λ_{lp}; $c^l S^{(p)}_{l+\frac{1}{2}}(\beta c^2)$ constituant une base complète du sous-espace des fonctions isotropes pour tout $l \geqq 0$, cette suite est complète sur l'espace des fonctions de $\vec{c}$, ce qui démontre la proposition.

3. Aucune hypothèse n'ayant été faite quant aux valeurs de m, m_1, le résultat obtenu peut être appliqué indifféremment à l'étude d'un mélange molécules-ions ($m \sim m_1$) ou molécules-électrons ($m \ll m_1$). Dans le premier cas ($M = M_1 = 1/2$) les valeurs propres prennent la forme

$$\lambda_{lp} = 2\pi\left(\frac{\pi}{\beta_1}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[1 - \sin^{\frac{l}{2}+p}\psi\, P_l(\sin\psi)\right] \sigma(\psi)\sin\psi\, d\psi.$$

Dans le second cas, si m/m_1 est négligé ($M = 0$, $M_1 = 1$) K se réduit à l'opérateur « de Lorentz parfait » étudié par Bayet-Delcroix-Denisse ([3]) : On a ici dans cette approximation

$$\lambda_{lp} = 2\pi\left(\frac{\pi}{\beta_1}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} (1 - P_l(-\cos 2\psi))\sigma(\psi)\sin\psi\, d\psi.$$

λ_{lp} est indépendant de p et n'est autre que la fréquence de relaxation ν_l des anisotropies d'ordre l calculée par ces auteurs.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

([1]) *Hand. Phys.*, Springer, Berlin, 12, 1958, p. 370.

([2]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 651.

([3]) *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 274.

MAGNÉTISME. — *Détection de l'activité du champ magnétique terrestre dans la bande* 5-50 Hz. Note (*) de M. **Robert Stefant**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Pour mesurer actuellement les variations rapides du champ magnétique terrestre dont la fréquence est supérieure à 1 Hz, il s'est avéré indispensable de disposer d'un appareil dont le bruit de fond ramené à l'entrée soit inférieur à 1 μV dans la bande 1-50 Hz. Les amplificateurs continus à vibreur ne satisfont pas actuellement à cette condition. Au contraire, l'amplificateur à galvanomètre que nous avons construit [1], [2] satisfait bien à cette condition, même lorsque par un taux de contre-réaction convenablement choisi, on étend la plage de fréquences à la largeur désirée. Ici, notre appareil est réglé pour passer la bande 5-50 Hz, comme le montre le diagramme de la figure 2.

2. L'élément capteur se compose de cinq bobines à noyaux de ferrite branchées en série dont les axes sont disposés parallèlement à la composante horizontale du champ terrestre, comme l'indique la figure 1. La self de l'ensemble fixe la limite supérieure de la bande passante et se trouve diminuée dans cet arrangement qui est plus favorable qu'un embrochage sur un noyau unique.

En choisissant le taux de contre-réaction de manière à obtenir une sensibilité de 200 Mx par volt de sortie, la réponse de l'appareil est bonne jusqu'à 50 Hz où l'affaiblissement est de 13 dB, l'affaiblissement étant de 3 dB à 35 Hz.

Cette courbe a été tracée en créant des variations artificielles de champ à l'aide d'une bobine émetteur alimentée par un générateur très basse fréquence et placée à 15 m du centre de la sonde.

De la même façon, nous avons pu déterminer le bruit de fond du magnétomètre, en éloignant la bobine excitatrice jusqu'à ce que l'oscillation devienne à peine visible dans les fluctuations résiduelles du champ terrestre. Opérant sur une série de fréquences dans la zone 5-15 Hz où le champ est calme, nous avons obtenu ainsi une limite supérieure du bruit de fond qui correspond à une agitation résiduelle du champ de $5.10^{-3}\gamma$.

Pour procéder à une étude directe du spectre, nous avons choisi une bande de fréquence étroite et de valeur moyenne réglable au moyen d'un amplificateur sélectif à double T, la fréquence étant balayée en entraînant par un moteur, l'axe commun des résistances du T à la vitesse d'un tour toutes les 20 mn. A cette faible vitesse, les très basses fréquences de la bande passante ont librement le temps de se manifester.

3. Nous avons ainsi obtenu le diagramme de l'activité spectrale du champ magnétique à l'Observatoire de Chambon-la-Forêt, durant la

période du 8 au 17 juillet 1960, aux différentes heures du jour et de la nuit (*fig.* 3, *a*, *b*, *c*, *e*, *g*). Nous donnons ici les résultats du 15 juillet. Au cours de cette journée, l'activité enregistrée sur les magnétomètres ordinaires montre que c'était un jour calme (*fig*, 3, *d* et *f*).

En inspectant la bande de fréquences à partir du 50 périodes qui

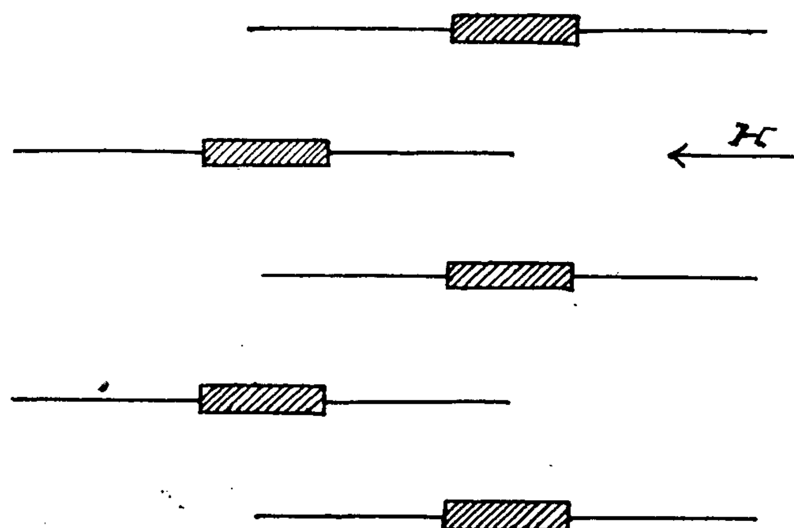


Fig. 1. — Élément capteur.

se manifeste toujours avec netteté, et en faisant abstraction de la bande 40-50 Hz où peuvent se présenter des fluctuations éventuelles de provenance industrielle, nous observons :

a. Une agitation accrue dans la bande 40-20 Hz. Cette activité manifeste une nette variation diurne;

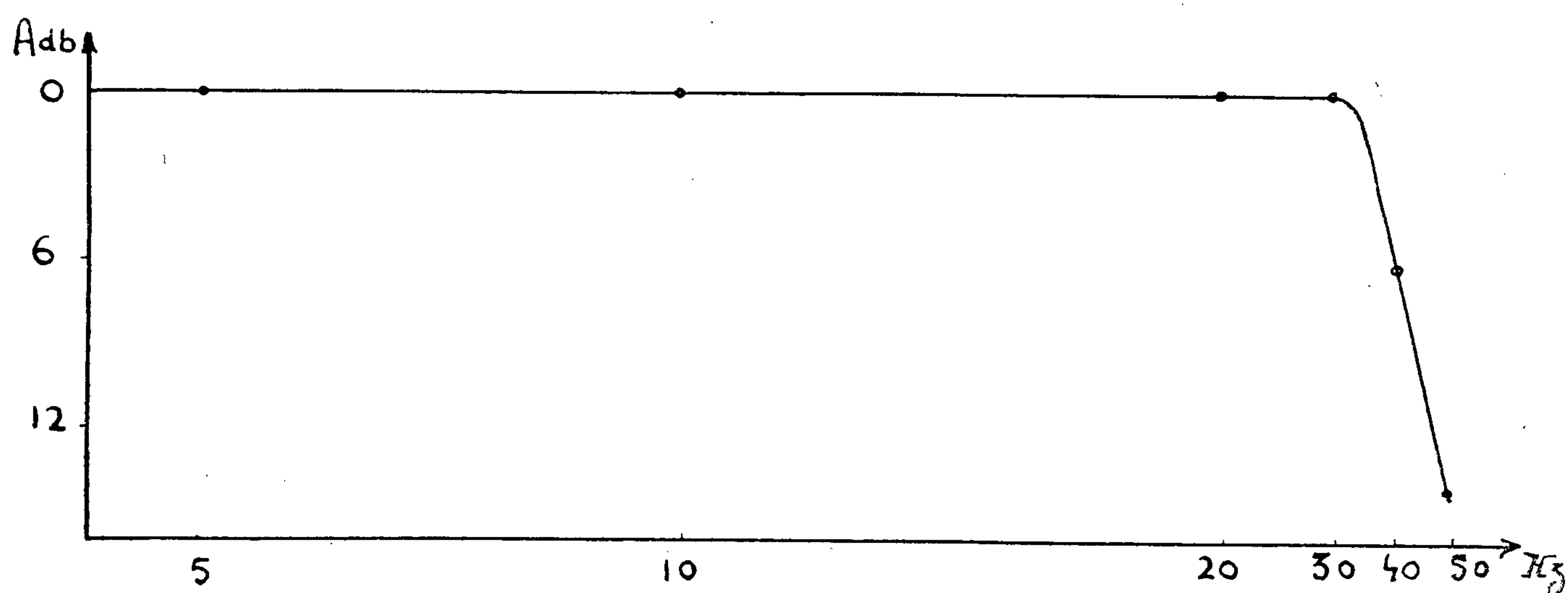


Fig. 2. — Indication du fluxmètre en fonction de la fréquence pour un champ alternatif constant.

b. Une décroissance assez brutale aux environs de 15 Hz;

c. Une légère reprise de l'activité aux très basses fréquences, aux environs de 5 Hz.

Ces résultats semblent confirmer ceux déjà trouvés dans la bande 40-20 Hz, par d'autres expérimentateurs ([3]). Aarons en particulier, a tenté d'expliquer ces résultats en émettant l'hypothèse que cette activité

serait due à la résonance des ions sodium de la haute atmosphère dans le champ terrestre. L'ion sodium possède en effet une gyrofréquence qui se situe aux alentours de 30 Hz dans la haute atmosphère.

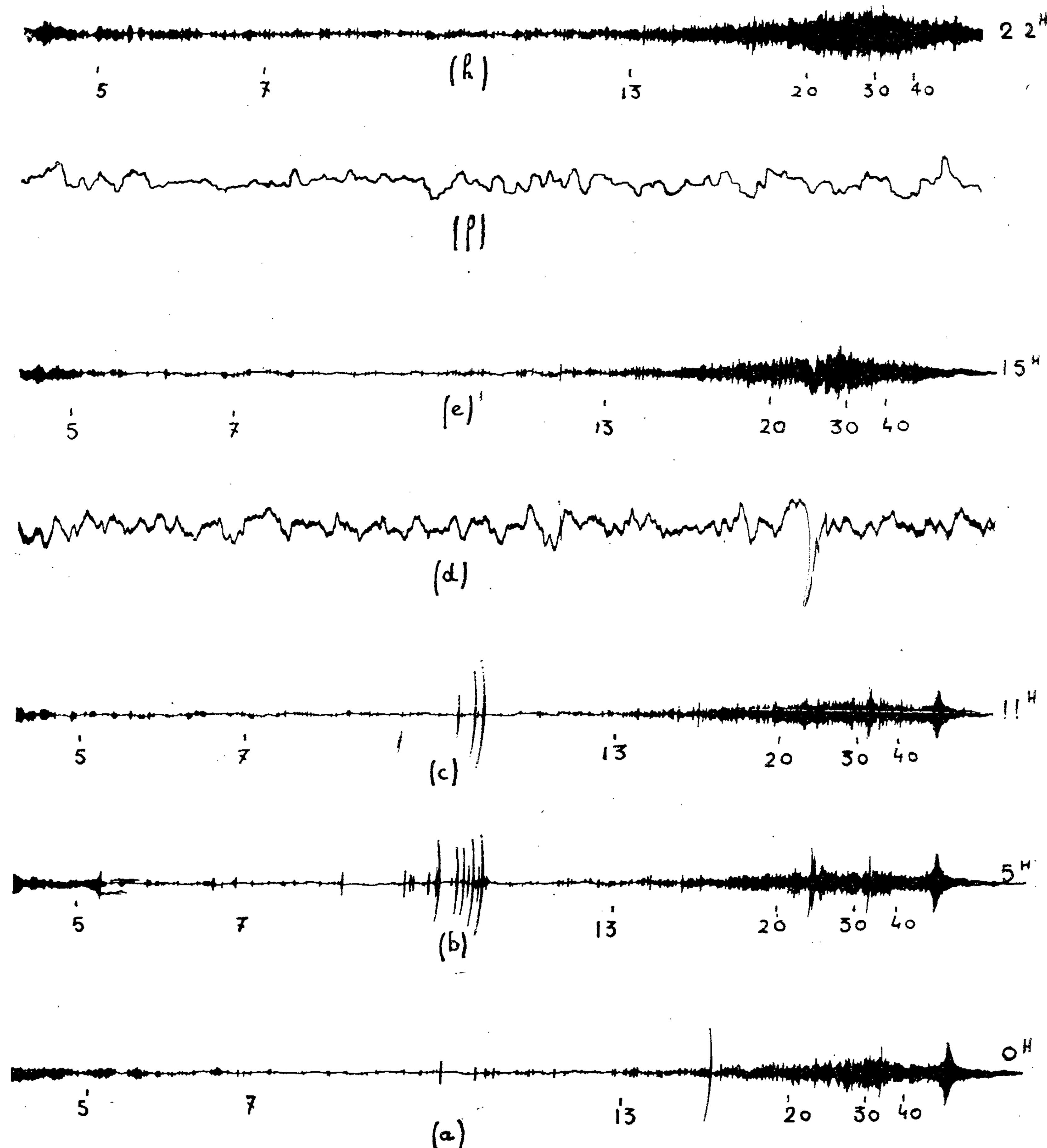


Fig. 3. — Activité spectrale du champ magnétique le 15 juillet 1960.
En *d* et *f* est représentée l'activité lente correspondante.
La vitesse de déroulement est de 15 mm/mn. La sensibilité de 3.10^{-3} γ/mm.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

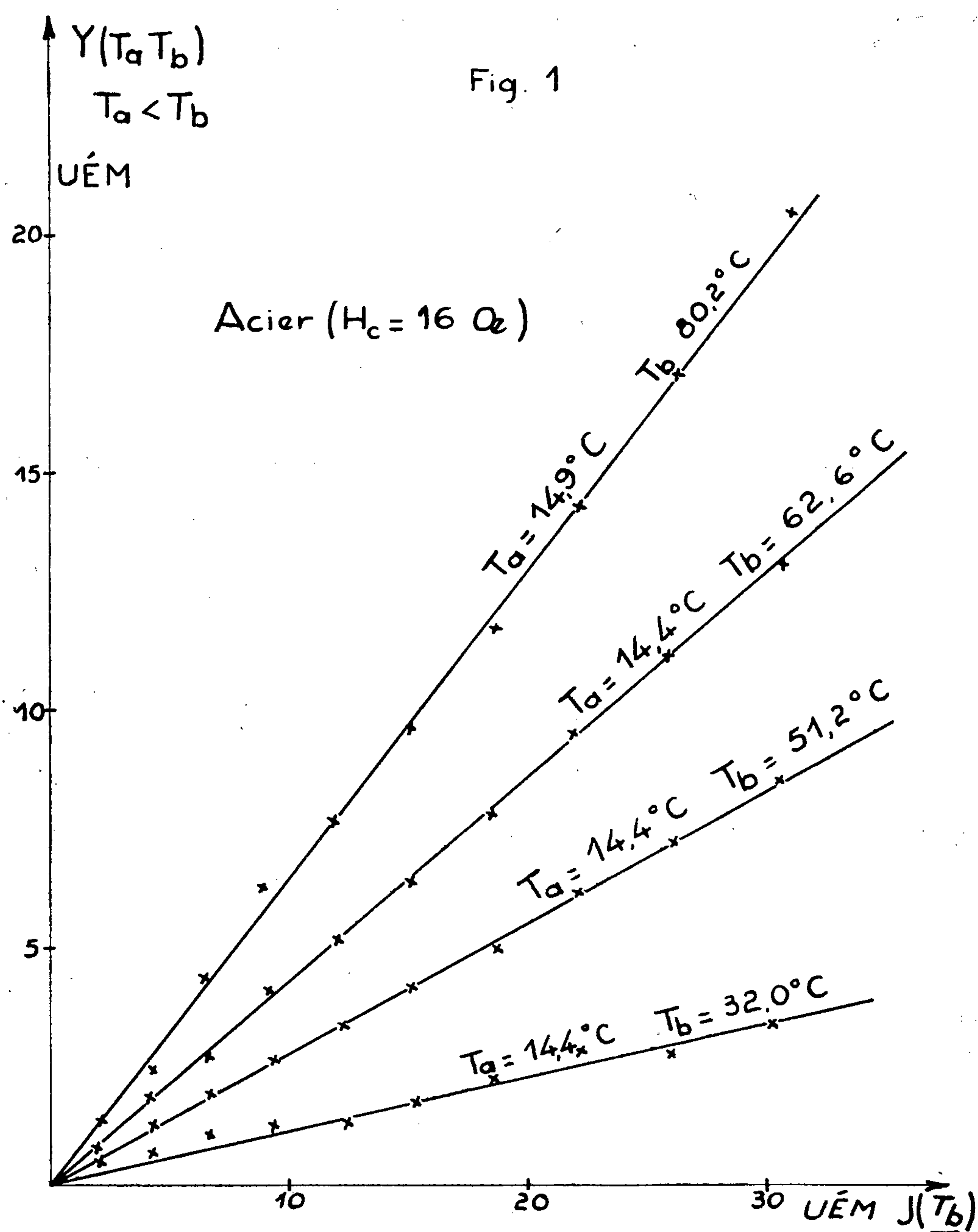
(1) M. SAUZADE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 727.
(2) M. SAUZADE et R. STEFANT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3325.
(3) J. AARONS, *J. Geoph. Res.*, 61, 1956, p. 4.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne,*
B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

MAGNÉTISME. — *Sur certaines anomalies des isothermes de première aimantation.* Note (*) de M. **Osamu Yamada**, transmise par M. Louis Néel.

Dans le domaine de Rayleigh, l'aimantation correspondant à une isotherme de première aimantation tracée à la température T_b, après désaimantation à la température T_a, est plus grande dans le cas où $T_b > T_a$ que dans les autres cas ($T_a = T_b$ ou $T_b < T_a$).

Nous avons montré dans une Note antérieure [1], dont nous reprenons les notations, que dans un acier les aimantations $J(\underline{T_a\,T_b})$ sont plus grandes que les aimantations $J(\underline{T_b})$, $J(\underline{T_a})$ ou $J(\underline{T_b\,T_a})$, la température T_a étant inférieure à la température T_b; les températures soulignées représentent les températures successives de l'échantillon avant l'application du champ magnétique, la première température indiquée étant celle de la désaimantation et la dernière toujours celle du tracé de la courbe d'aimantation.

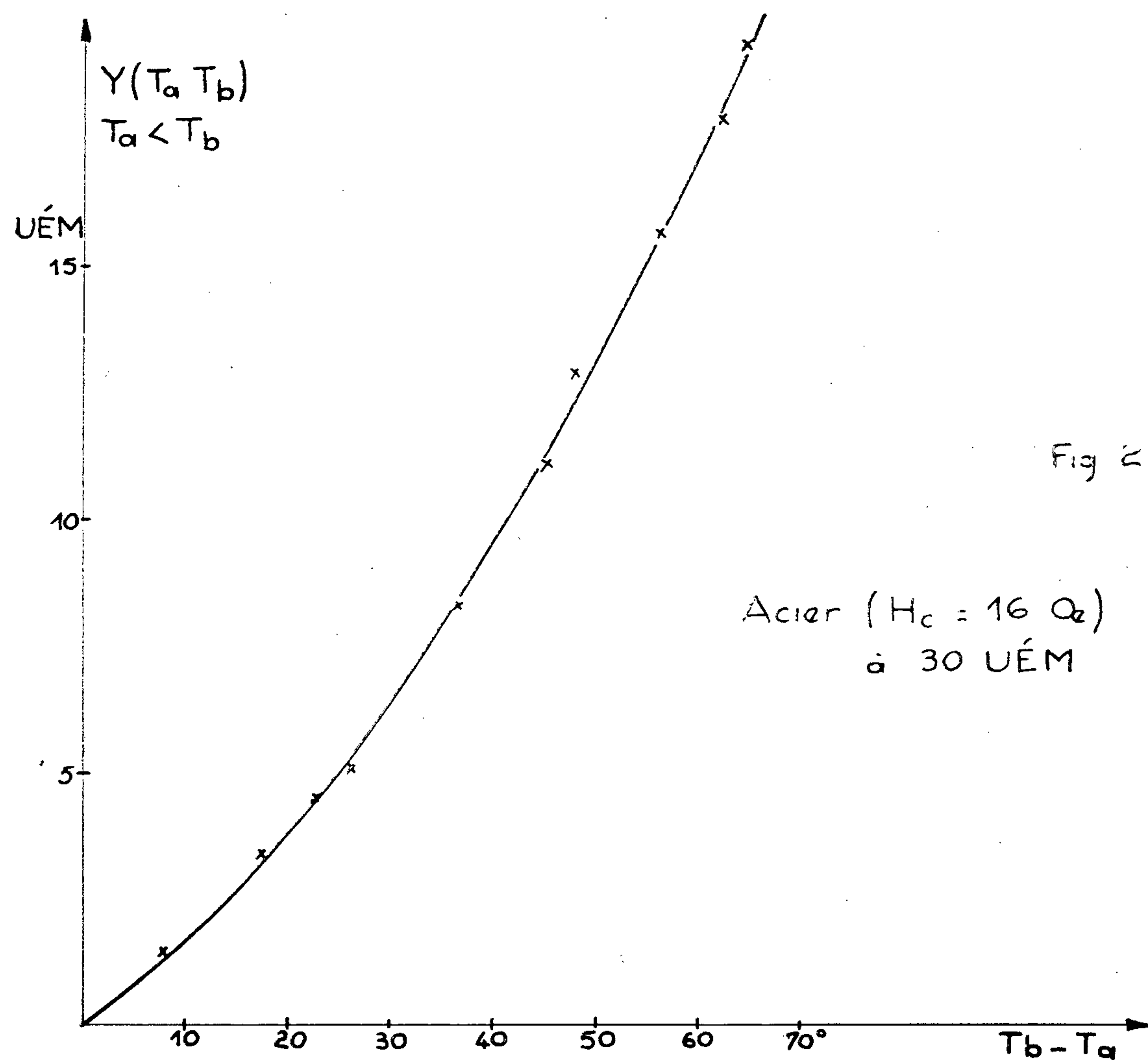


Désignons par $Y(T_a T_b)$ les valeurs des différences des aimantations $J(\underline{T_a T_b})$ et $J(\underline{T_b})$

$$Y(T_a T_b) = J(\underline{T_a T_b}) - (\underline{T_b}). \tag{1}$$

Sur la figure 1 nous avons représenté pour un acier les variations de $Y(T_a T_b)$ en fonction des valeurs d'aimantation $J(\underline{T_b})$.

On constate une bonne proportionnalité entre ces deux valeurs pour plusieurs valeurs des différences entre T_a et T_b.



La figure 2 donne les valeurs de $Y(T_a T_b)$ pour $J(\underline{T_b}) = 30$ u. é. m. en fonction des différences des températures T_b et T_a. Dans ce cas, on n'obtient pas une ligne droite. Compte tenu de la proportionnalité à l'aimantation $J(\underline{T_b})$, $Y(T_a T_b)$ peut se représenter par la formule suivante :

$$Y(T_a T_b) = k_y \, J(\underline{T_b}) \, T^n, \tag{2}$$

où l'on désigne par T la différence des deux températures T_a et T_b et par k_y une constante. D'après des résultats expérimentaux sur un acier ($H_c = 16$ Oe), nous avons obtenu

$$n = 1,345 \simeq \frac{4}{3}, \tag{3}$$

$$k_y = 2,3 \cdot 10^{-3}. \tag{4}$$

Pour le même échantillon traité sous hydrogène à 1 000° C ($H_c = 1{,}54$ Oe), on obtient k_y de l'ordre de $0{,}2.10^{-3}$, c'est-à-dire que dans ce cas l'amplitude du phénomène diminue à peu près dans le même rapport que le champ coercitif.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4313.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Intégration numérique des trajectoires marginales en Optique électronique*. Note (*) de Mlle **Renée Lapeyre** et M. **Michel Laudet**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Établissement d'une formule du type Runge-Kutta permettant l'intégration numérique de l'équation des trajectoires marginales en Optique électronique des systèmes de révolution.

Le calcul numérique des trajectoires marginales en Optique électronique des systèmes de révolution ou présentant un plan de symétrie peut, à l'approximation du troisième ordre, se ramener à l'intégration numérique, pour des conditions initiales données, d'une équation différentielle du type

$$y'' + f(x)y = \varphi(x, y, y')$$

qui peut être considérée comme quasi linéaire, c'est-à-dire de la forme

$$\text{(E)} \qquad y'' + f(x)y = \Phi(x)$$

en remplaçant dans le second membre qui se comporte comme un terme correctif y et y' par leurs valeurs en fonction de x.

Les coefficients de l'équation (E), liés à la topographie du champ électromagnétique étudié, se présentent sous la forme d'une série de valeurs numériques attachées à un ensemble de points de l'espace.

La méthode de résolution numérique proposée et les notations adoptées dans cet article sont analogues à celles qui ont été présentées dans une Note précédente ([1]) pour les trajectoires paraxiales.

Les formules générales qui permettent de calculer par pas séparés y_{n+1} à partir des valeurs obtenues pour y_n et y'_n ont pour expressions

$$y_{n+1} = y_n + hy'_n + \frac{h^2}{2}\sum_{j=0}^{q-1} B_{qj}\, y''_{nj},$$

$$y'_{n+1} = y'_n + h\sum_{i=0}^{q} A_j\, y''_{nj},$$

avec

$$x_{ni} = x_n + \theta_i h,$$

$$y_{ni} = y_n + h\theta_i y'_n + \frac{h^2}{2}\sum_{j=0}^{i-1} B_{ij}\, y''_{nj} \qquad (0 < i < q),$$

$$y''_{nj} = -f(x_{nj})\, y_{nj} + \Phi(x_{nj})$$

et

$$x_{n0} = x_n, \qquad y_{n0} = y_n, \qquad y''_{n0} = y''_n,$$

ce qui conduit en nous limitant à l'ordre $q = 2$, avec $\alpha = 4$ et $\beta = \alpha - 1 = 3$,

et en désignant par Φ_n et Φ_{n+1} les valeurs obtenues pour $\Phi(x_n)$ et $\Phi(x_n+h)$ au système d'équation suivant :

$$y_{n+1}=y_n\left\{1-\frac{h^2}{6}(2f_n+f_{n+1})\right\}+y'_n h\left\{1-\frac{h^2}{6}f_{n+1}\right\}+\frac{h^2}{6}\left\{2\Phi_n+\Phi_{n+1}\right\},$$

$$y'_{n+1}=-y_n\frac{h}{2}\left\{f_n+f_{n+1}\right\}+y'_n\left\{1-\frac{h^2}{2}f_{n+1}\right\}+\frac{h}{2}\left\{\Phi_n+\Phi_{n+1}\right\},$$

dont le caractère implicite dû à la présence de $x_{n+1}, y_{n+1}, y'_{n+1}$ dans les expressions de y_{n+1} et y'_{n+1} le rend inutilisable directement; il convient donc de procéder par itérations à l'intérieur de chaque pas.

Désignons par Y_{n+1} et Y'_{n+1} la solution de l'équation (E) linéarisée et soient $\overline{y_{n+1}}$ et $\overline{y'_{n+1}}$ les valeurs approchées obtenues en première approximation pour y_{n+1} et y'_{n+1} en prenant $\Phi_{n+1}=0$, on a

$$\overline{y_{n+1}}=Y_{n+1}+\frac{h^2}{6}(2\Phi_n),$$

$$\overline{y'_{n+1}}=Y'_{n+1}+\frac{h^2}{2}(\Phi_n).$$

A partir des résultats trouvés calculons :

$$\Phi_{n+1}=\varphi\left(x_{n+1}, \overline{y_{n+1}}, \overline{y'_{n+1}}\right),$$

puis

$$\overline{\overline{y_{n+1}}}=Y_{n+1}+\frac{h^2}{6}\left(2\Phi_n+\overline{\Phi_{n+1}}\right)$$

et

$$\overline{\overline{y'_{n+1}}}=Y'_{n+1}+\frac{h}{2}\left(\Phi_n+\overline{\Phi_{n+1}}\right),$$

soit par approximations successives :

$$\overline{\overline{\Phi_{n+1}}}=\left(x_{n+1}, \overline{\overline{y_{n+1}}}, \overline{\overline{y'_{n+1}}}\right),$$

$$\overline{\overline{\overline{y_{n+1}}}}=Y_{n+1}+\frac{h^2}{6}\left(2\Phi_n+\overline{\overline{\Phi_{n+1}}}\right),$$

$$\overline{\overline{\overline{y'_{n+1}}}}=Y'_{n+1}+\frac{h^2}{2}\left(\Phi_n+\overline{\overline{\Phi_{n+1}}}\right),$$

jusqu'à ce que, à la précision désirée

$$\overline{\overline{\overline{\Phi_{n+1}}}}=\overline{\overline{\Phi_{n+1}}},$$

auquel cas on aura

$$y_{n+1}=\overline{\overline{y_{n+1}}} \qquad \text{et} \qquad y'_{n+1}=\overline{\overline{y'_{n+1}}}.$$

Nous nous attacherons ultérieurement à préciser les conditions de convergence.

Pour illustrer cette méthode nous avons choisi comme exemple l'équation

$$y''+\frac{3}{(1+x^2)}y=y^3-x(1+x^2)y^2y'+(1+x^2)^2yy'^2.$$

Le pas h a été choisi égal au centième.

Les calculs ont été réalisés sur l'Ordinateur 650 IBM de l'Institut de Calcul Numérique de Toulouse.

Les résultats numériques sont présentés dans le tableau ci-après.

x.	y_{exact}.	Δy.	$-y'_{\text{exact}}$.	$\Delta y'$.
0,00	1,000 000 0	00.10^−7	0,000 000 0	00.10^−7
0,10	0,990 099 0	02 »	0,196 059 2	42 »
0,20	0,961 538 4	07 »	0,369 822 4	51 »
0,30	0,917 431 1	11 »	0,505 007 9	16 »
0,40	0,862 068 9	10 »	0,594 530 3	— 49 »
0,50	0,800 000 0	01 »	0,640 000 0	—120 »
0,60	0,735 294 1	—13 »	0,648 788 9	—175 »
0,70	0,671 140 9	—32 »	0,630 602 2	—206 »
0,80	0,609 756 0	—54 »	0,594 883 9	—217 »
0,90	0,552 486 1	—75 »	0,549 433 7	—212 »
1,00	0,500 000 0	—96 »	0,500 000 0	—198 »

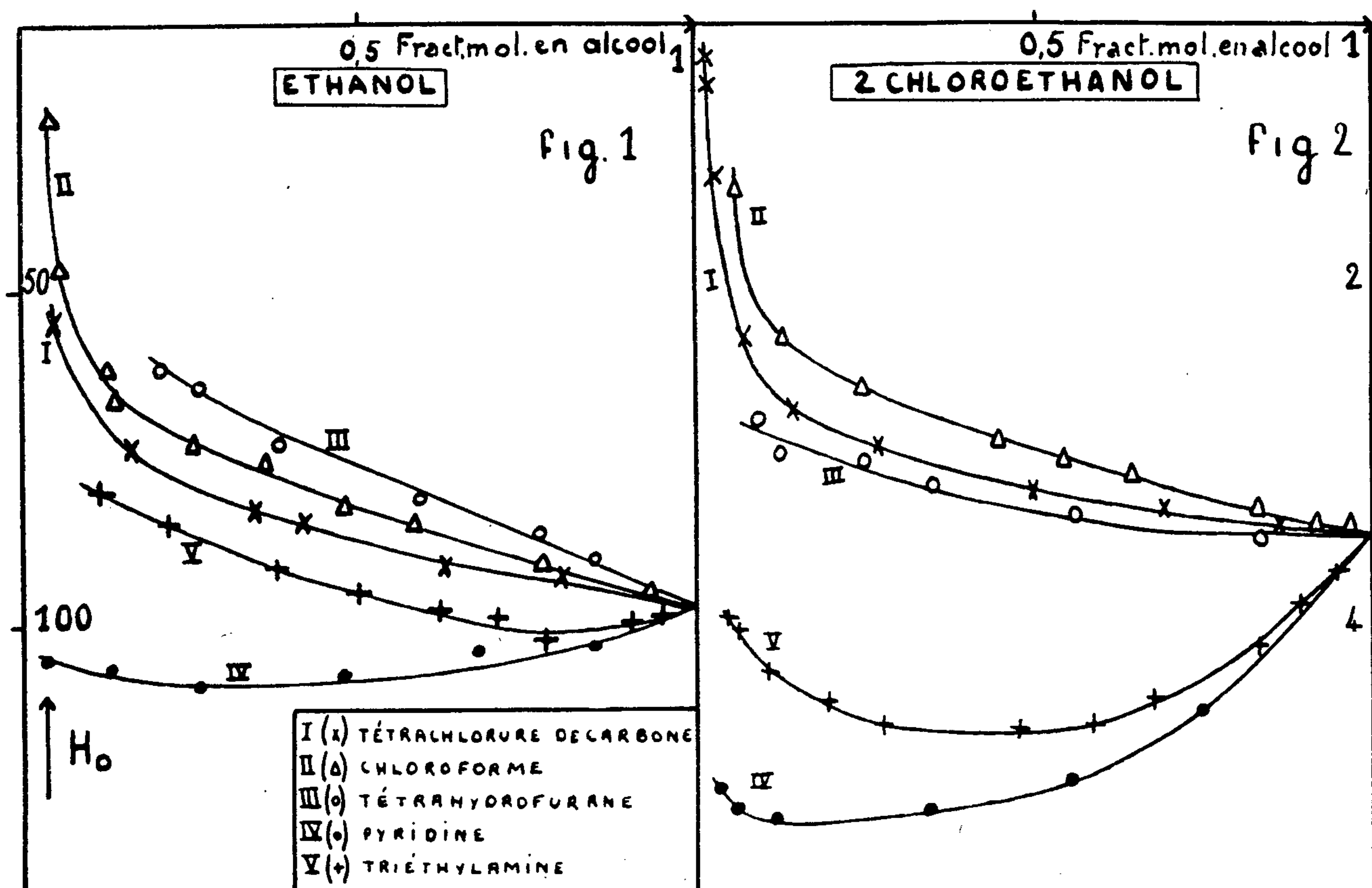
(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) *Comptes rendus*, **250**, 1960, p. 679.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de liaisons intermoléculaires de l'éthanol et des éthanols chlorés dans différents solvants.* Note de M. **Jean Cantacuzène**, Mlles **Jacqueline Gassier**, **Yvonne Lhermitte** et **Maryvonne Martin**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude par R. M. N. de la dilution de l'éthanol et des éthanols chlorés dans un solvant inerte montre que l'éthanol trichloré est le moins associé de la série. Les solvants polaires provoquent une désassociation plus importante que les solvants inertes; mais à celle-ci s'oppose une complexation (donc une acidité), qui croît lorsque le nombre de chlores α substitués sur l'éthanol augmente.

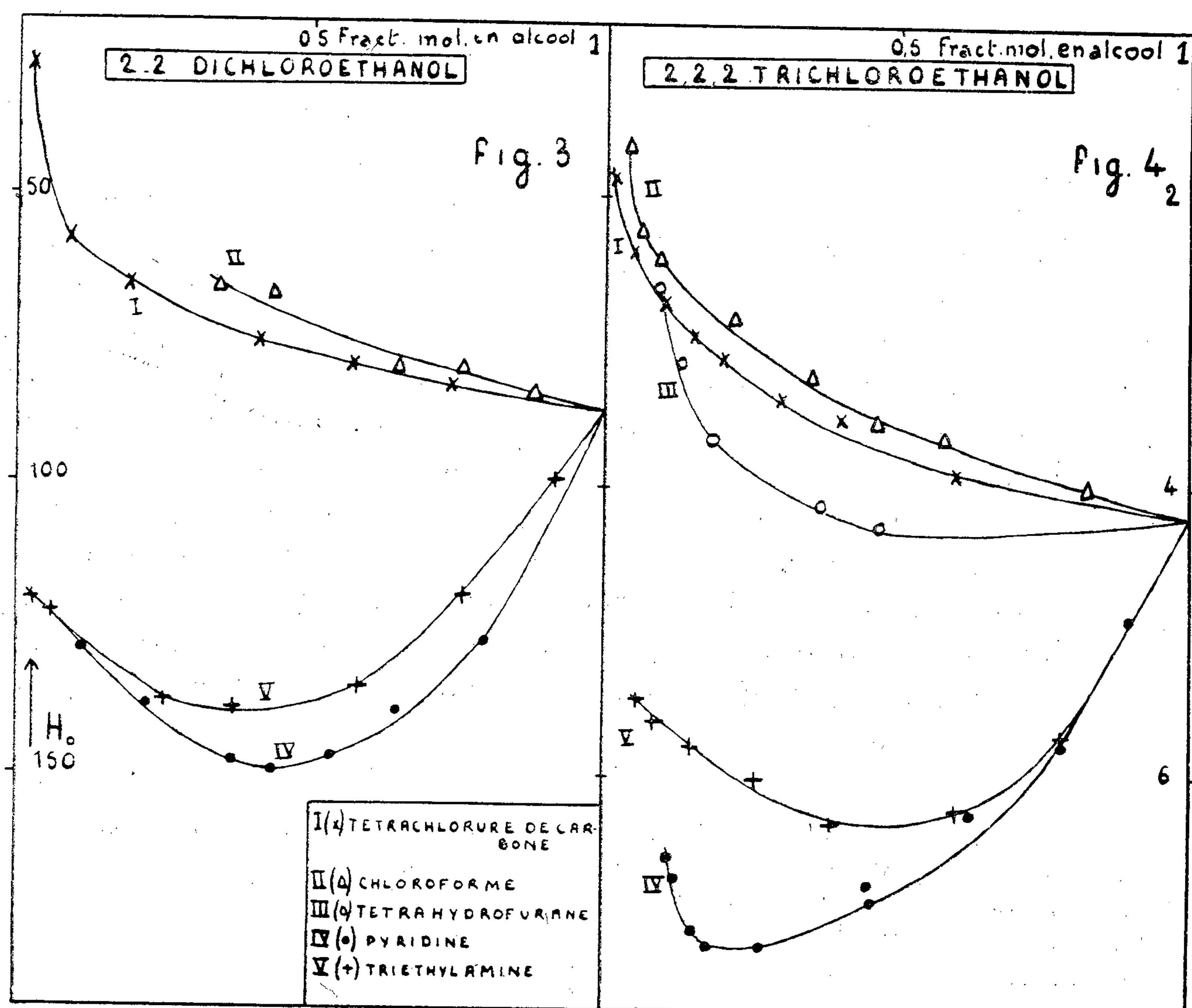
Une précédente étude (1) des éthanols chlorés par résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) a mis en évidence (par action sur le proton de $CHCl_3$), la diminution de la basicité de l'oxygène de l'hydroxyle lorsque le nombre de chlores substitués augmente. Nous nous proposons d'étudier, par la même technique, les mobilités correspondantes des protons de la fonction



alcool. Les mesures ont été faites à 25 MHz (Trub-Tauber; bandes latérales; repère interne cyclohexane). Les concentrations en alcool sont exprimées en fractions molaires c = moles d'alcool/moles d'alcool + moles de solvant.

La dilution des alcools dans un solvant inerte (tétrachlorure de carbone) provoque d'abord une diminution faible du degré de polymérisation moyen (2). Cette désassociation (qui se traduit par un déplacement vers les champs forts de la raie du proton de OH) ne devient importante qu'aux grandes dilutions (*fig.* 1_I, 2_I, 3_I, 4_I). La forme de ces courbes rend difficile

l'extrapolation pour la dilution infinie, donc l'obtention du déplacement qui correspond au monomère. On remarque cependant que la courbe de désassociation du trichloroéthanol (*fig.* 4_{I}) correspond, dans la région $c > 0{,}1$, à un déplacement vers les champs forts plus important que celui des autres éthanols. Cet effet traduirait une énergie de formation des polymères plus faibles pour cet alcool. Ce résultat confirme celui des mesures tonométrique ([3]) et infrarouge ([4]) qui indiquent une très faible association pour le trichloroéthanol. L'explication de ce phénomène doit



être recherchée ([3]) dans le fait que l'oxygène correspondant est très faiblement basique ([1]) : cet effet l'emporte sur la forte acidité du proton dans l'élaboration d'un pont d'hydrogène.

Avec le chloroforme, les courbes de dilution (*fig.* 1_{II}, 2_{II}, 3_{II}, 4_{II}) se situent dans le même ordre que les courbes alcool-CCl_4 correspondantes; leurs déplacements vers les champs forts par rapport à ces dernières sont attribuables à une désassociation accrue par la complexation du proton chloroformique avec l'oxygène alcoolique. En effet, des complexes du type alcool-alcool sont remplacés par des complexes alcool-chloroforme ([1]); par conséquent, le nombre de protons des hydroxyles engagés dans des ponts d'hydrogène diminue.

Dans des solvants basiques, comme le tétrahydrofuranne, l'un d'entre nous ([5]) a montré qu'il apparaît un mode de désassociation différent de celui des solvants inertes; on constate que, pour des mélanges alcool-tétrahydrofuranne, la courbe (*fig.* 1_{III}) se situe au-dessus de la courbe de désassociation par solvant inerte, bien que, dans un tel solvant polaire, la courbe expérimentale corresponde à la superposition des deux phénomènes antagonistes de désassociation et de complexation.

Par contre, avec le même solvant tétrahydrofuranne, l'effet de complexation (vers les champs faibles) s'accentue dans le cas du monochloroéthanol jusqu'à devenir prédominant pour le trichloroéthanol (*fig.* 2_{III} et 4_{III}).

Le même phénomène peut être observé en comparant les courbes de dilution des alcools dans la pyridine et la triéthylamine dans la région $c > 0,5$ (*fig.* $1_{IV,V}$, $2_{IV,V}$, $3_{IV,V}$, $4_{IV,V}$). Ces courbes présentent en général un minimum; le déplacement vers les champs forts, qu'accompagne l'accroissement de la dilution, est de plus en plus marqué lorsqu'on passe, d'une part à des alcools plus acides, d'autre part à des solvants accepteurs plus basiques. Cet effet correspondrait sans doute aussi à l'apparition du phénomène compétitif d'ionisation : il y aurait alors formation d'ions BH^+ dont l'écran électronique important provoquerait dans la région des grandes dilutions un déplacement vers les champs forts.

L'ensemble de ces résultats indique donc un accroissement de l'acidité du proton de l'hydroxyle, lorsque le nombre de chlores substitués en α augmente. Nous avions montré précédemment ([1]) que la basicité de l'oxygène de l'hydroxyle diminue lorsque le nombre de chlores substitués en α augmente. L'existence de l'effet inductif (— I) de l'atome de chlore explique ces deux phénomènes.

([1]) J. Cantacuzène, M. Martin et coll., *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1474.
([2]) G. Mavel et M. Martin, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 445.
([3]) J. Cantacuzène, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2346.
([4]) M.-L. Josien et P. Pineau, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2559.
([5]) M. Martin et F. Herail, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1994.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,
24, rue Lhomond, Paris, 5e
et Laboratoire de Spectroscopie hertzienne à la Sorbonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés électriques des alliages gallium sodium.* Note (*) de MM. **Émile Rinck** et **Pierre Feschotte**, transmise par M. Georges Chaudron.

La mesure de la résistivité électrique des alliages gallium-sodium confirme l'existence et la composition d'une combinaison de formule Na_5Ga_8 dont la résistivité est 1000 fois plus forte que celle du gallium.

Nous avons montré dans une Communication antérieure [1] que le gallium se combine au sodium dès 100° C, lorsque les deux métaux sont fondus, pour donner naissance selon la composition initiale, à l'un ou l'autre des composés définis Na_5Ga_8 et $NaGa_3$ dont l'existence et la formule ont été établies par analyse aux rayons X, examen microscopique, analyse thermique et chimique. Le fort dégagement de chaleur qui accompagne la formation de ces combinaisons ainsi que leur point de fusion remarqua-

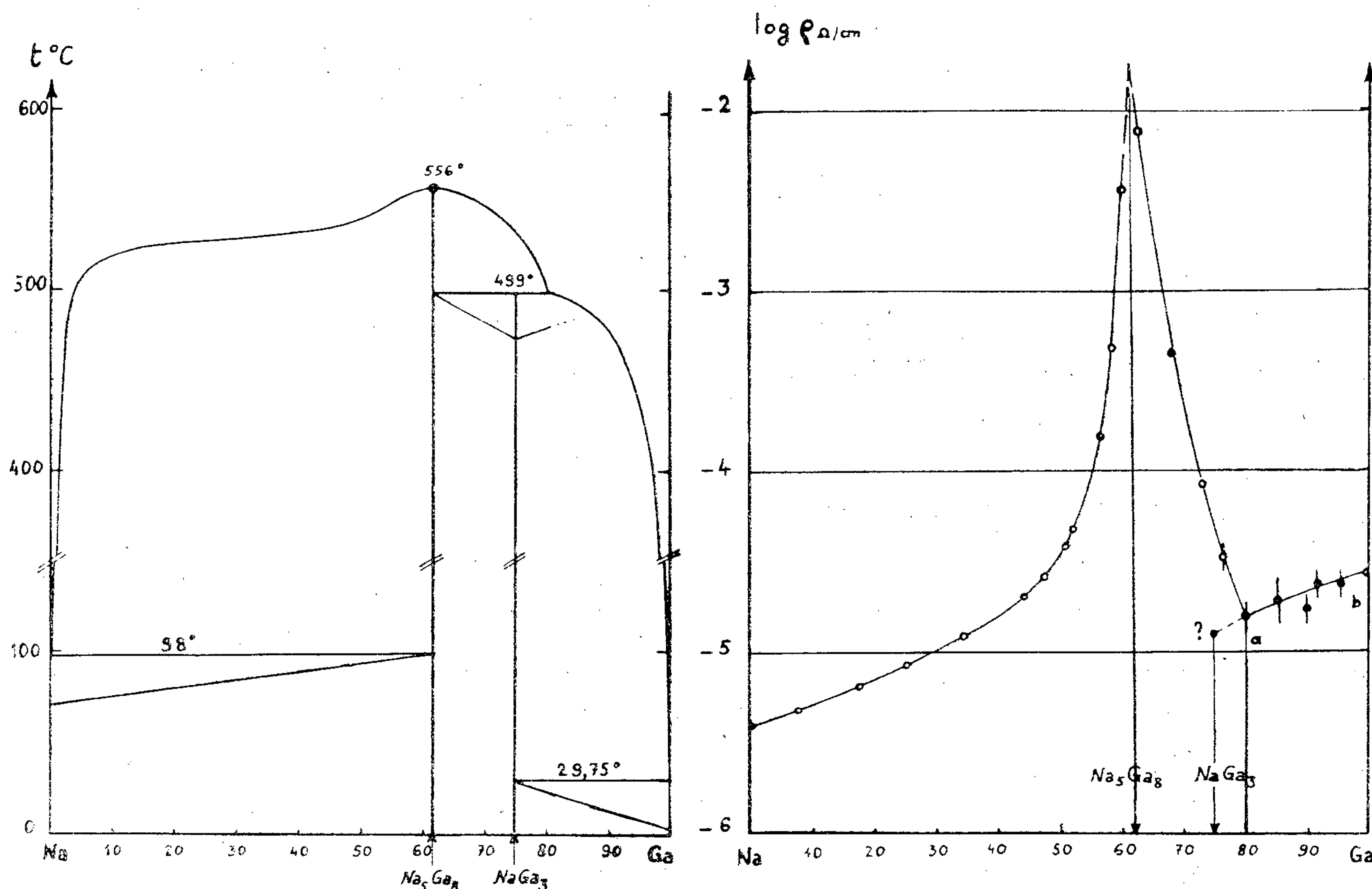


Fig. 1.

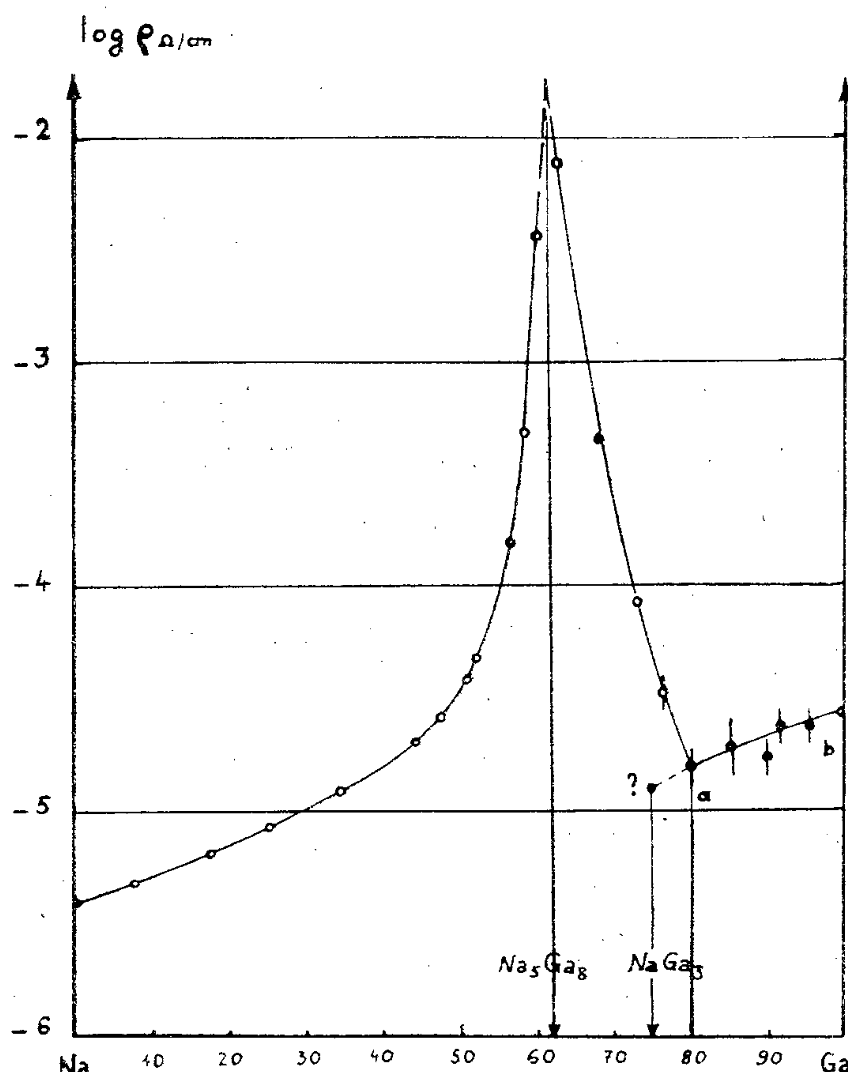


Fig. 2.

blement élevé (*fig.* 1) nous ont conduits à étudier leurs propriétés électriques, l'ensemble de ces études devant fournir des renseignements sur le mode de liaison qui relie si fortement le gallium au sodium dans ces composés définis.

Ces alliages sont très rapidement détruits à l'air par suite de leur grande oxydabilité : il était donc nécessaire d'effectuer les mesures de résistance (méthode de Thomson) sur des alliages contenus dans une cellule de verre

Pyrex. Le remplissage des tubes se fait selon une méthode que nous avons mise au point [2] pour étudier les faibles solubilités d'une phase solide telle que Na_5Ga_8 dans le sodium porté à différentes températures. L'alliage de composition connue est chauffé sous argon au four électrique, jusqu'à une température dépassant de 30 à 40° C son point de solidification commençante, puis il est aspiré sous une dépression de 10 cm de mercure dans une cellule conductimétrique (*fig.* 3) munie de sept électrodes de platine et préalablement étalonnée au mercure. Ces électrodes permettent la mesure de la résistance de quatre portions du circuit placées en série, lorsqu'on fait passer par l'intermédiaire des deux électrodes extrêmes un courant exactement connu. On peut ainsi recueillir de précieux renseignements sur l'homogénéité et même l'isotropie de l'alliage. Mais des cassures transversales peuvent se former pendant que l'alliage refroidit après prélèvement, particulièrement dans l'intervalle de composition voisin de Na_5Ga_8,

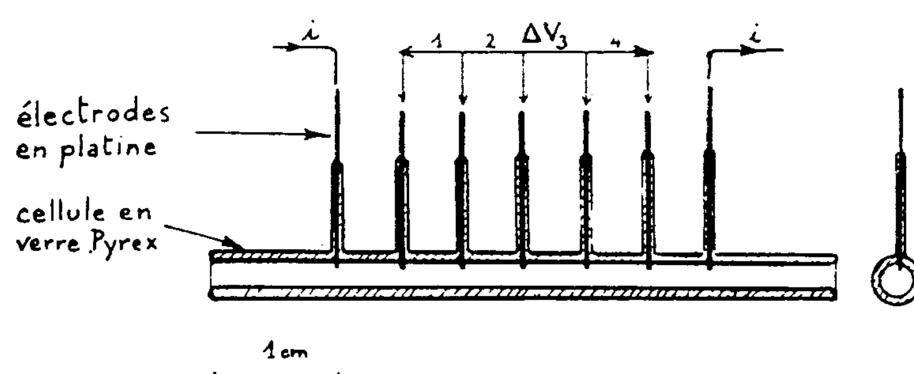


Fig. 3.

ce qui rend les mesures impraticables. Grâce à ces électrodes multiples qu'on soude sur une cellule de dimensions très réduites en les espacant de 3 mm à peine, on peut espérer faire au moins une mesure si l'on dispose de quatre électrodes consécutives pour lesquelles le circuit électrique offert par l'alliage n'est pas interrompu.

Après remplissage vers 550-580° C et refroidissement complet sous argon, la cellule conductimétrique est fermée rapidement à ses deux extrémités à l'aide de paraffine et plongée dans un bain de mercure dont la température, connue à 0,1° C près, peut être portée de 18 à 40° C à l'aide d'une faible résistance.

Après les mesures, l'alliage est mis en solution et analysé.

Les valeurs trouvées pour la résistivité des métaux purs sont en bon accord avec les mesures de L. Hackspill [3] et de R. W. Powell [4] :

Sodium à 25° : Hackspill, $\rho = 4{,}8.10^{-6}$ Ω/cm; trouvé : $4{,}9.10^{-6}$ Ω/cm.

Gallium à 25°, surfondu : Powell, $\rho = 25{,}7.10^{-6}$ Ω/cm; trouvé : $26{,}0.10^{-6}$ Ω/cm.

La courbe de résistivité des alliages gallium-sodium passe pour la composition Na_5Ga_8 par un maximum si aigu que nous avons dû employer, pour la reproduire, les coordonnées logarithmiques. A cette composition, la résistivité est de l'ordre de 10^{-2} Ω/cm, valeur obtenue par extra-

polation de deux courbes dont la pente est si forte que la précision ne peut dépasser 20 %. On observe par ailleurs sur cette courbe un minimum net de ρ lorsque disparaît la phase Na_5Ga_8, soit pour 80 % de gallium. Ce point du diagramme d'équilibre (*fig.* 1) se trouve ainsi confirmé et il n'est pas étonnant que le deuxième composé défini $NaGa_3$, dont la résistivité peut se déduire, également par extrapolation, par prolongation jusqu'à l'abscisse 75 % Ga de la portion de courbe *ab*, soit masqué par la phase Na_5Ga_8 1000 fois plus résistante.

On remarque également sur la courbe que les points expérimentaux, régulièrement répartis jusqu'à 75 % de gallium, tendent ensuite à se disperser fortement. Pour savoir d'où provient ce phénomène, nous avons éliminé la forte anisotropie électrique du gallium solide (4) en opérant toujours sur des alliages préalablement portés à 40° C de telle façon qu'à 25° C, le gallium présent reste en surfusion. Malgré cette précaution, la dispersion des résultats reste considérable. En prélevant successivement plusieurs échantillons du même alliage, nous avons ensuite vérifié que la résistivité varie sans aucun lien avec l'ordre de prélèvement, alors que l'enrichissement très faible de l'alliage en impuretés provenant de l'attaque du creuset en Pyrex à chaque fusion, devrait régulièrement influencer les valeurs successives de ρ. Il est facile de mesurer quatre valeurs de cette résistivité sur un même échantillon, grâce aux sept électrodes (*fig.* 3) fixées sur la cellule : les valeurs obtenues diffèrent fortement d'une extrémité à l'autre du tube, mais sans ordre défini qui permettrait de les attribuer à une hétérogénéité de l'alliage par ségrégation lors du refroidissement. Nous sommes donc conduits à admettre que la phase $NaGa_3$ possède, comme le gallium solide, une forte anisotropie électrique.

L'ensemble de ces résultats confère à la combinaison Na_5Ga_8 des propriétés remarquables : chaleur de formation importante, capable de porter l'alliage au rouge à partir de 100°, point de fusion élevé et résistivité importante, grande fragilité et tenacité très faible font de ce composé défini dont le domaine d'existence est très étroit, une combinaison où le gallium joue un rôle nettement métalloïdique. On ne peut manquer de relever l'analogie de ce diagramme d'équilibre avec ceux que le sodium fournit avec des métalloïdes tels que l'antimoine, le sélénium ou le tellure (5). Par contre, les indices de la formule montrent qu'on ne peut utiliser ici la notion de valence caractérisant les cristaux ioniques.

(1) E. Rinck et P. Feschotte, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1525.
(2) E. Rinck et P. Feschotte, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1489.
(3) L. Hackspill, *Ann. Chim. phys.*, (8), 28, 1913, p. 308.
(4) R. W. Powell, *Proc. Roy. Soc.*, A, 209, 1951, p. 525.
(5) M. Hansen, *Constitution of binary alloys*, New-York, 2 éd., 1958, p. 1002 et 1007.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude des solutions binaires associées caractérisables par une seule constante d'association.* Note (*) de Mme **Paulette Delvalle**, présentée par M. Paul Pascal.

Les solutions binaires associées assimilables à des solutions « idéalement associées » peuvent être caractérisées par une constante s'exprimant uniquement en fonction du coefficient d'activité et de la fraction molaire du solvant.

Nous avons étudié exclusivement le mélange d'un soluté associé dissous dans un solvant neutre en admettant, conformément aux hypothèses communément admises, que les phénomènes d'association peuvent être rendus responsables de la majorité des écarts à l'idéalité que présentent de telles solutions.

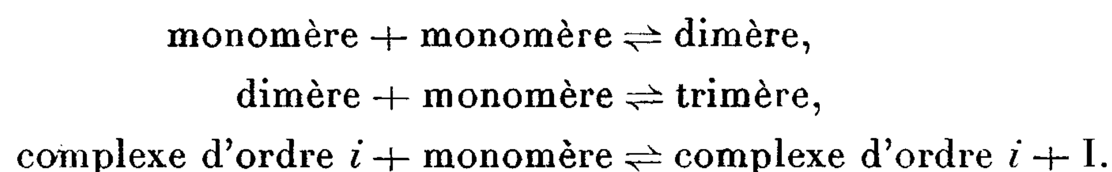
L'hypothèse de base est le concept de solution « idéalement associée » telle que l'a défini Prigogine. Elle nous conduit aux suppositions suivantes :

1° Le soluté est considéré comme un mélange en équilibre de monomères, dimères, trimères, etc. complexes d'ordre i, et la non-idéalité de la solution n'est attribuable qu'à l'association;

2° La solution, considérée comme un mélange de monomolécules et de complexes, est parfaite, c'est-à-dire idéale à toute concentration;

3° Il n'y a aucune interaction entre les molécules de solvant et celles de soluté;

4° La loi d'action de masse s'applique à chaque équilibre :


monomère + monomère ⇌ dimère,
dimère + monomère ⇌ trimère,
complexe d'ordre i + monomère ⇌ complexe d'ordre $i+1$.

Nous ne considérons donc chaque fois que l'addition d'un monomère et négligeons les équilibres entre complexes supérieurs.

Nous admettons, comme Mecke et Kempter ([2]) qu'une seule et même constante régit les divers équilibres.

Symboles utilisés :

n_{A1}, nombre de monomolécules de soluté;

n_{Ai}, nombre de molécules du complexe d'ordre i;

n_A, nombre total de molécules de soluté : $n_A = \sum_1^i i n_{Ai}$;

n_B, nombre total de molécules de solvant;

N_{A1}, fraction molaire de monomères de soluté : $N_{A1} = n_{A1} \Big/ \left(n_B + \sum_1^i n_{Ai} \right)$;

N_{Ai}, fraction molaire du complexe d'ordre i de soluté;

N_B, fraction molaire stoïchiométrique du solvant : $N_B = n_B \Big/ \left(n_B + \sum_1^i i n_A \right)$;

N_{Be}, fraction molaire effective du solvant : $N_{Be} = n_B \Big/ \left(n_B + \sum_1^i n_{Ai}\right)$;

K, constante d'association relative aux divers équilibres.

L'application de la loi d'action de masse aux équilibres successifs conduit à la relation suivante :

$$N_{Be} + \sum_1^i N_{A1}^i K^{i-1} = 1.$$

En admettant KN_{A1} inférieur à 1, autrement dit, une fraction molaire de monomères supérieure à celle des dimères, elle-même supérieure à celle des trimères, etc., il en résulte :

$$(1) \qquad N_{Be} + N_{A1}/(1 - KN_{A1}) = 1.$$

D'autre part,

$$N_{Be} - N_B = N_B \sum_1^i (i-1) N_{A1},$$

soit

$$N_{Be} = N_B \left[1 + \sum_1^i (i-1) N_{A1}^i K^{i-1}\right] = N_B \left[1 + N_{A1}^2 \frac{d}{dN_{A1}} \sum_1^i (KN_{A1})^i\right],$$

KN_{A1} étant inférieur à 1,

$$(2) \qquad N_{Be} = N_B[1 + KN_{A1}^2/(1 - KN_{A1}^2)],$$

d'où la relation

$$K = (N_{Be} - N_B)/(1 - N_{Be})^2 N_B.$$

Si nous introduisons le coefficient d'activité du solvant qui est, par définition, le rapport de son titre effectif dans la solution à son titre macroscopique et ceci, quel que soit le système de référence choisi, puisque le solvant n'est pas associé, nous obtenons

$$(3) \qquad K = (f_B - 1)/(1 - N_B f_B)^2.$$

Il apparaît donc possible de déterminer la constante d'association du corps dissous connaissant uniquement le coefficient d'activité du solvant dans la solution.

De même, le coefficient d'activité du soluté f_A peut s'exprimer directement en fonction du coefficient d'activité du solvant et de sa fraction molaire en combinant les équations (1) et (2). On obtient alors l'expression suivante :

$$(4) \qquad f_A = (1 - N_B f_B)^2 / N_A^2 f_B.$$

Réciproquement, cette relation permet de prévoir l'allure des courbes de coefficient d'activité et ceci, dans un domaine assez large de concen-

trations. Une application particulière aux tensions de vapeur conduit à l'expression suivante :

$$P = P_0\left[2KN_B + 1 - (4KN_AN_B + 1)^{\frac{1}{2}}\right]/2KN_B \qquad (5)$$

P_0 et P sont respectivement les tensions de vapeur du solvant pur et du solvant dans la solution.

Ces relations ont été vérifiées par les résultats expérimentaux de D. Bono ([3]) relatifs au mélange xylénol 1-2-6, tétrachlorure de carbone à 20° C, les valeurs de P étant obtenues par interpolation de sa courbe f_B est donné par l'expression P/P_0N_B. Le xylénol 1-2-6 ayant une tension de vapeur négligeable à 20° C, la pression partielle du solvant est assimilée à la pression totale de la solution.

N_A.	P (mm de mercure).	f_B.	K.	P_{calc}.
0	91	1	–	–
0,075	85,5	1,015741	4,30	85,53
0,10	84	1,02564	4,34	84,05
0,15	81,4	1,05236	4,70	81,3
0,20	78,8	1,08241	4,58	78,75
0,25	76,4	1,11941	4,63	76,3
0,30	74,1	1,16326	4,73	73,86
0,35	71,4	1,2071	4,46	71,44
0,40	68,5	1,25457	4,16	68,9
0,45	65,9	1,31668	4,16	66,4
0,50	63	1,38461	4,06	63,8

En admettant pour K la valeur moyenne 4,5, nous avons calculé les tensions de vapeur correspondantes; nous constatons qu'elles coïncident avec les pressions expérimentales dans les limites d'erreur indiquées par l'auteur, jusqu'à une fraction molaire de 0,45 de phénol.

Le modèle de la solution « idéale associée » avec une seule constante d'association, convient donc à la description du comportement thermodynamique de ce système, du moins jusqu'à cette concentration de 45 % au-delà de laquelle interviennent des interactions que ne justifie plus la théorie proposée.

(*) Séance du 1er août 1960.

([1]) I. Prigogine et R. Defay, *Thermodynamique chimique*, Desœr, Liège, 1950.

([2]) R. Mecke et Kempter, *Naturw.*, 27, 1939, p. 583.

([3]) D. Bono, *Ann. Chimie*, 13, 1956, p. 588-634.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation du tétrafluorure de zirconium anhydre à partir du carbure et du nitrure de zirconium.* Note (*) de M. **Jean Niemiec**, transmise par M. Georges Chaudron.

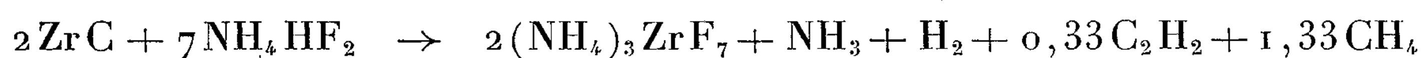
On a étudié la préparation du tétrafluorure de zirconium anhydre (ZrF_4) en utilisant le fluorure acide d'ammonium comme agent de fluoruration et en employant le carbure, le nitrure ou le carbonitrure comme produit de départ. L'expérience montre que la fluoruration se fait avec un bon rendement et que, après sublimation sous vide, il est possible d'obtenir un tétrafluorure de zirconium très pur.

Les matières zirconifères de départ ont été préparées dans ce laboratoire. Le carbure de zirconium et le nitrure ont été obtenus par réaction directe de zirconium électrolytique en poudre, soit avec le carbone, soit avec l'azote. Le carbonitrure a été produit en traitant le silicate de zirconium par le carbone au four électrique à arc. On obtient ainsi un carbonitrure qui contient encore du silicium, sous forme de carbure de silicium et de silice, ainsi que d'autres impuretés.

Le mode opératoire utilisé pour effectuer la fluoruration et la purification du fluorure a été identique à celui décrit dans les publications de Decroly et ses collaborateurs ([1]), ([2]).

L'application de ces techniques a donné lieu à un certain nombre d'observations qui sont consignées ci-après.

Le carbure de zirconium pur réagit avec le fluorure acide d'ammonium déjà à la température ambiante. La réaction est assez violente et se produit pendant le mélange des ingrédients. Après réaction, l'analyse aux rayons X montre la présence dans le mélange solide de l'heptafluozirconate d'ammonium $(NH_4)_3ZrF_7$ de structure cubique bien connue ([3]). D'autre part, la réaction se produit avec un dégagement gazeux important. L'analyse chromatographique des gaz a montré la présence d'ammoniac, d'hydrogène, de méthane et d'acétylène. La proportion de méthane est quatre fois plus grande que celle de l'acétylène. La réaction de fluoruration est donc probablement la suivante :



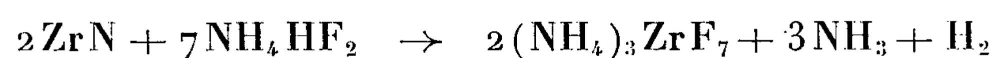
$$2ZrC + 7NH_4HF_2 \rightarrow 2(NH_4)_3ZrF_7 + NH_3 + H_2 + 0,33C_2H_2 + 1,33CH_4$$

On a procédé à la décomposition de l'heptafluozirconate d'ammonium par traitement sous vide à température progressivement croissante, pour terminer à 500° C sous des vides de l'ordre de 50 à 100 μ de mercure. Au cours de l'opération, l'heptafluozirconate d'ammonium se transforme successivement en hexa-, penta-fluozirconate d'ammonium et enfin en tétrafluorure de zirconium exempt d'ammoniac.

Le tétrafluorure brut obtenu de cette façon est purifié et densifié par sublimation sous vide. L'opération est effectuée sous des vides de l'ordre de 1 à 0,1 μ de mercure, à une température comprise entre 650 et 670° C.

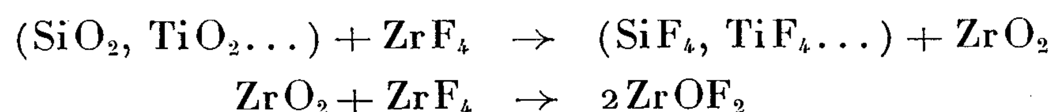
La durée de la sublimation dépend de la masse de fluorure mise en œuvre, mais elle ne dépasse pas 5 h. La condensation solide du tétrafluorure s'effectue sur une plaque de condensation maintenue à 420° C. L'examen aux rayons X du tétrafluorure de zirconium avant et après sublimation montre qu'ils ont la même structure monoclinique ([4]). En effectuant la condensation solide sur une plaque refroidie par circulation d'eau, on a pu obtenir un mélange de deux variétés cristallines de fluorure de zirconium : la forme monoclinique et une autre forme, déjà découverte par Chrétien et Gaudreau ([5]) et qu'ils ont désignée sous le nom de forme α.

Le nitrure de zirconium pur, ZrN, réagit également avec le fluorure acide d'ammonium mais moins violemment que le carbure. Il faut chauffer légèrement pour que la réaction démarre. La réaction est la suivante :



$$2\,ZrN + 7\,NH_4HF_2 \rightarrow 2\,(NH_4)_3ZrF_7 + 3\,NH_3 + H_2$$

Enfin, le carbonitrure de zirconium impur réagit avec le fluorure acide d'ammonium aussi facilement et violemment que le carbure pur. Le tétrafluorure de zirconium brut obtenu est gris, à cause de la présence de graphite libre, de carbure de silicium et d'autres impuretés. Si l'on veut obtenir un bon rendement de la purification par sublimation sous vide, il faut éviter la présence dans le fluorure, d'oxydes non transformés en fluorures car, au cours de la sublimation, ces oxydes peuvent réagir avec le tétrafluorure de zirconium avec formation d'oxyde ou d'oxyfluorure, suivant les réactions :



$$(SiO_2,\ TiO_2\ldots) + ZrF_4 \rightarrow (SiF_4,\ TiF_4\ldots) + ZrO_2$$
$$ZrO_2 + ZrF_4 \rightarrow 2\,ZrOF_2$$

Il y a donc lieu de s'assurer que la fluoruration initiale a été complète. La présence de carbure de silicium n'est pas gênante car il ne réagit ni avec le fluorure acide d'ammonium, ni avec le tétrafluorure de zirconium. Nous rassemblons dans le tableau I quelques résultats obtenus avec divers composés de zirconium.

TABLEAU I.

Nature du produit de départ.	Poids mis en œuvre (g).	Teneur en Zr (%).	Excès de NH_4HF_2 (%).	Poids de ZrF_4 sublimé (g).	Rendement (%).
ZrC pur	100	88,3	20	150	92,6
ZrN »	120	86,7	20	178	93,3
ZrCN impur	150	78,0	38	185	86,3
	75	78,0	31	190	88,3
	75	78,0	24		
	150	78,0	20	185	86,3
	600	78,0	20	780	90,9

On constate que le meilleur rendement est obtenu avec le nitrure. Les rendements obtenus avec le carbonitrure sont un peu inférieurs à ceux

obtenus avec le carbure et le nitrure, probablement à cause de la présence d'oxydes non transformés en fluorure.

La pureté du tétrafluorure de zirconium sublimé obtenu à partir du carbonitrure de zirconium a été déterminée par analyse spectrale comparative. On a établi le spectre d'un échantillon de zirconium métal nucléaire ainsi que le spectre du tétrafluorure de zirconium sublimé, obtenu à partir d'oxyde de zirconium et de carbonitrure de zirconium. L'étude comparative des spectres a montré que, à part le hafnium, le tétrafluorure sublimé contenait moins d'impuretés que le zirconium métal nucléaire.

En conclusion, il s'avère donc qu'on peut obtenir du tétrafluorure de zirconium anhydre très pur, même en partant d'un produit impur, obtenu directement au four électrique en utilisant une matière naturelle telle que le silicate de zirconium.

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) C. Decroly, J. Gérard et D. Tytgat, *Revue de Métallurgie*, 56, 1959, p. 143.
(2) C. Decroly, D. Tytgat et J. Gérard, *Énergie Nucléaire*, 1, 1957, p. 155.
(3) G. C. Hampson et L. Pauling, *J. Amér. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2702.
(4) G. E. R. Schulze, *Z. Krist.*, 89, 1934, p. 477.
(5) A. Chrétien et B. Gaudreau, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2266; 248, 1959, p. 2878.

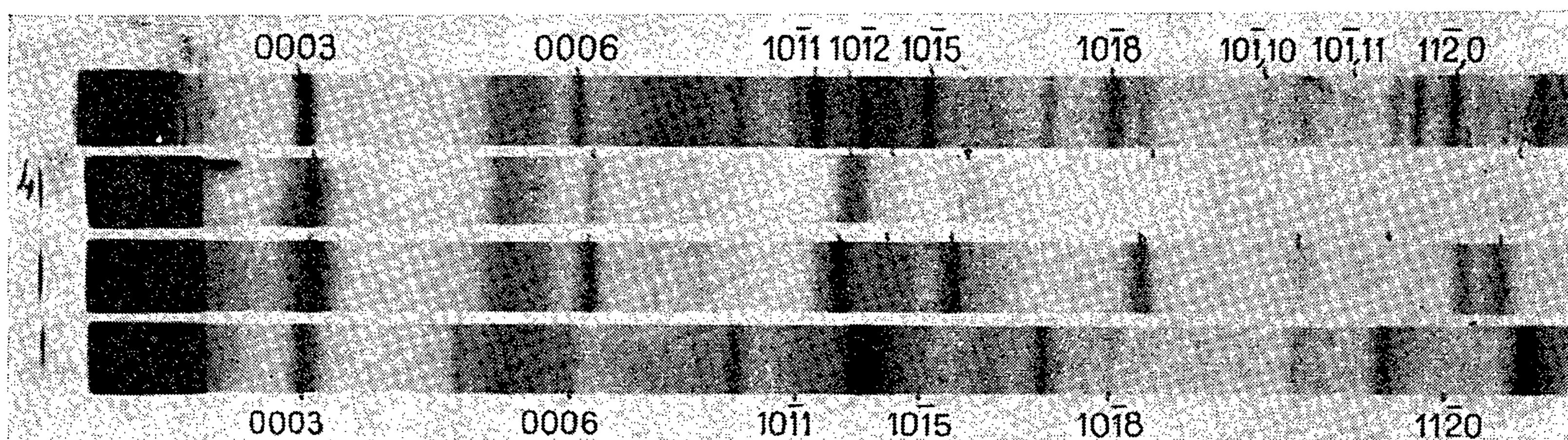
(*Université Libre de Bruxelles,
Laboratoire de Métallurgie et d'Électrochimie.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation d'hydroxydes basiques mixtes par oxydation anodique d'alliage.* Note (*) de M. **Jean-Camille Petit**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'oxydation anodique de fer ou d'alliages de fer en milieu basique, à faible densité de courant et à température ambiante, permet d'obtenir respectivement l'hydroxyde basique de fer et l'hydroxyde basique mixte correspondant à l'alliage employé comme anode.

La préparation de ferrites équimoléculaires par oxydation anodique d'alliages de composition 2Fe, M (M = Ni, Co, Mn) à température ambiante, dans une solution de chlorure de sodium N/10 de pH 7, et sous une densité de courant de 0,015 A/cm² ([1]) nous a conduit à étudier systématiquement les produits d'électrolyse du fer et de ses alliages dans une gamme plus étendue de densités de courant et de pH. Ce travail nous a permis de mettre en évidence la formation d'hydroxydes basiques du type $4\ Fe(OH)_2$, FeOOH ([2]) dénommés également « green rust I » par certains auteurs ([3]).

Par oxydation anodique à faible densité de courant (0,0025 A/cm²) de fer pur et des alliages Fe-Ni, Fe-Co et Fe-Mn employés comme anode dans une solution de soude N/100, nous avons obtenu un produit que nous avons filtré, lavé et séché sous vide en présence de P_2O_5. Les produits ainsi obtenus ont été étudiés par diffraction des rayons X, à l'aide d'une chambre multiple de Wolff associée à un monochromateur Guinier (rayon-



Produits d'oxydation anodique de fer, Fe-Ni, Fe-Co et Fe-Mn dans NaOH N/100 :
a. $4\ Fe(OH)_2$, FeOOH + γ FeOOH + Fe_3O_4;
b. $4\ (Fe, Ni)(OH)_2$, (Fe, Ni) OOH;
c. $4\ (Fe, Co)(OH)_2$, (Fe, Co) OOH;
d. $4\ (Fe, Mn)(OH)_2$, (Fe, Mn) OOH + Fe_2O_3MnO.

nement Kα du fer). Les spectrogrammes nous ont montré (*fig.*) que le constituant essentiel de ces produits avait une structure analogue à celle de l'hydroxychlorure de fer basique $4Fe(OH)_2$, FeOCl ([2]) de symétrie hexagonale. On remarque que les paramètres de maille des produits d'oxydation anodique diffèrent lorsque la composition de l'anode varie.

Puisque nous n'avons pas d'anion étranger dans le bain d'électrolyse (NaOH), on peut admettre que le composé provenant de l'oxydation anodique du fer a pour formule 4 Fe $(OH)_2$, FeOOH dont le rapport Fe^{2+}/Fe total est égal à 0,8. Par analyse chimique d'hydroxyde basique fraîchement préparé, nous avons obtenu un rapport Fe^{2+}/Fe total égal à 0,77; les indications du tableau ci-dessous se rapportant à 4 Fe $(OH)_2$, FeOOH sont celles d'un tel composé. L'instabilité de l'hydroxyde basique de fer est relativement grande : d'une part, les paramètres de maille sont d'autant plus petits que le produit est plus oxydé (le rapport Fe^{2+}/Fe total pouvant varier de 0,8 à 0,5), d'autre part il se transforme en sesquioxyde de fer rhomboédrique (αFe_2O_3) vers 300° C. Quant aux hydroxydes basiques mixtes, ils se transforment en hydrates d'oxydes trivalents avant 100° C. Ceux-ci seront étudiés dans une publication ultérieure. Les hydroxydes basiques de même structure se transforment en ferrites équimoléculaires Fe_2O_3MO à haute température (1200° C), nous avons, par conséquent, des produits de même composition dans lesquels il y a substitution d'un tiers d'atomes de fer par des atomes de nickel, de cobalt, ou de manganèse.

Nous avons donc obtenu par oxydation anodique du fer un hydroxyde basique verdâtre analogue à celui décrit sous le nom de « green rust I » par J. D. Bernal, D. R. Dasgupta et A. L. Mackay (*loc. cit.*). Ce produit est différent de l'hydrate verdâtre obtenu par Girard ([4]), en précipitant le sulfate ferreux par la soude et décrit sous le nom de « green rust II » par les auteurs précités. De plus, le procédé *d'oxydation anodique en milieu basique et à faible densité de courant* permet non seulement d'obtenir l'hydroxyde basique de fer, mais également des hydroxydes basiques mixtes, c'est-à-dire des solutions de substitution d'hydroxyde basique de fer et d'hydroxyde basique d'un autre métal tel que Ni, Co ou Mn.

Les paramètres cristallins que nous avons déterminés sur les différents composés sont :

— 4 Fe $(OH)_2$, FeOOH :

$$\left.\begin{matrix} a = 3,12 \\ c = 23 \end{matrix}\right\} \frac{c}{a} = 7,38;$$

— Produits d'oxydation anodique de Fe-Ni :

$$\left.\begin{matrix} a = 3,0 \\ c = 22,45 \end{matrix}\right\} \frac{c}{a} = 7,5;$$

— Produits d'oxydation anodique de Fe-Co :

$$\left.\begin{matrix} a = 3,02 \\ c = 22,55 \end{matrix}\right\} \frac{c}{a} = 7,43;$$

— Produits d'oxydation anodique de Fe-Mn :

$$\left.\begin{matrix} a = 3,21 \\ c = 23,5 \end{matrix}\right\} \frac{c}{a} = 7,33;$$

Le tableau suivant indique les raies observées ainsi que les équidistance réticulaires correspondantes :

	Produit d'oxydation anodique							
	de Fe : 4 Fe $(OH)_2$, FeOOH.		de Fe-Ni.		de Fe-Co.		de Fe-Mn.	
hkil.	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$
0003........	7,64	7,65	7,51	7,51	7,52	7,52	7,84	7,85
0006........	3,81	3,82	3,74	3,75	3,74	3,75	3,92	3,92
$10\bar{1}1$........	2,68	2,68	2,58	2,58	2,61	2,62	2,76	2,76
$10\bar{1}2$........	2,60	2,63	2,48	2,52	2,51	2,54	–	–
$10\bar{1}5$........	2,36	2,33	2,27	2,25	2,30	2,28	2,39	2,39
$10\bar{1}8$........	2,02	1,97	1,92	1,91	1,94	1,93	2,01	2,02
$10\bar{1},10$......	1,76	1,75	–	–	1,72	1,71	–	–
$10\bar{1},11$......	1,65	1,65	–	–	1,63	1,62	–	–
$11\bar{2}0$........	1,56	1,56	1,50	1,50	1,52	1,52	1,59	1,60

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) H. FORESTIER et J.-C. PETIT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4367.

(2) G. KELLER, *Thèse*, Berne, 1948; W. FEITKNECHT et G. KELLER, *Z. anorg. chem.*, 262, 1950, p. 61.

(3) J. D. BERNAL, D. R. DASGUPTA et A. L. MACKAY, *Clay minerals bulletin*, 4, n° 21, 1959, p. 15-30.

(4) A. GIRARD, *Thèse*, Lille, 1935.

(*Faculté des Sciences de Strasbourg, Laboratoire de Chimie générale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude de ferrites de thallium.* Note (*) de M. **Jacques Pillot**, transmise par M. Georges Chaudron.

Au cours de nos recherches sur les composés magnétiques du type ferrites, nous avons préparé un ferrite de thallium de formule : $6Fe_2O_3$, Tl_2O_3, de structure rhomboédrique, possédant des propriétés faiblement magnétiques ($\chi \sim 10^{-4}$ C.G.S.; température de Curie : 430° C).

Certains auteurs, au cours de travaux concernant les sels de thallium, ont préparé des corps tels que Fe_2O_3, Tl_2O [1], ainsi que de nombreux thallates [2], notamment $Tl_2Fe_4O_7$, $TlFe_3O_5$.

Dans tous ces composés, le thallium est à l'état Tl^+. Notre étude a porté sur l'existence de ferrites de thallium, dans lesquels le thallium est trivalent, donc de formule générale $m\,Fe_2O_3$, $n\,Tl_2O_3$.

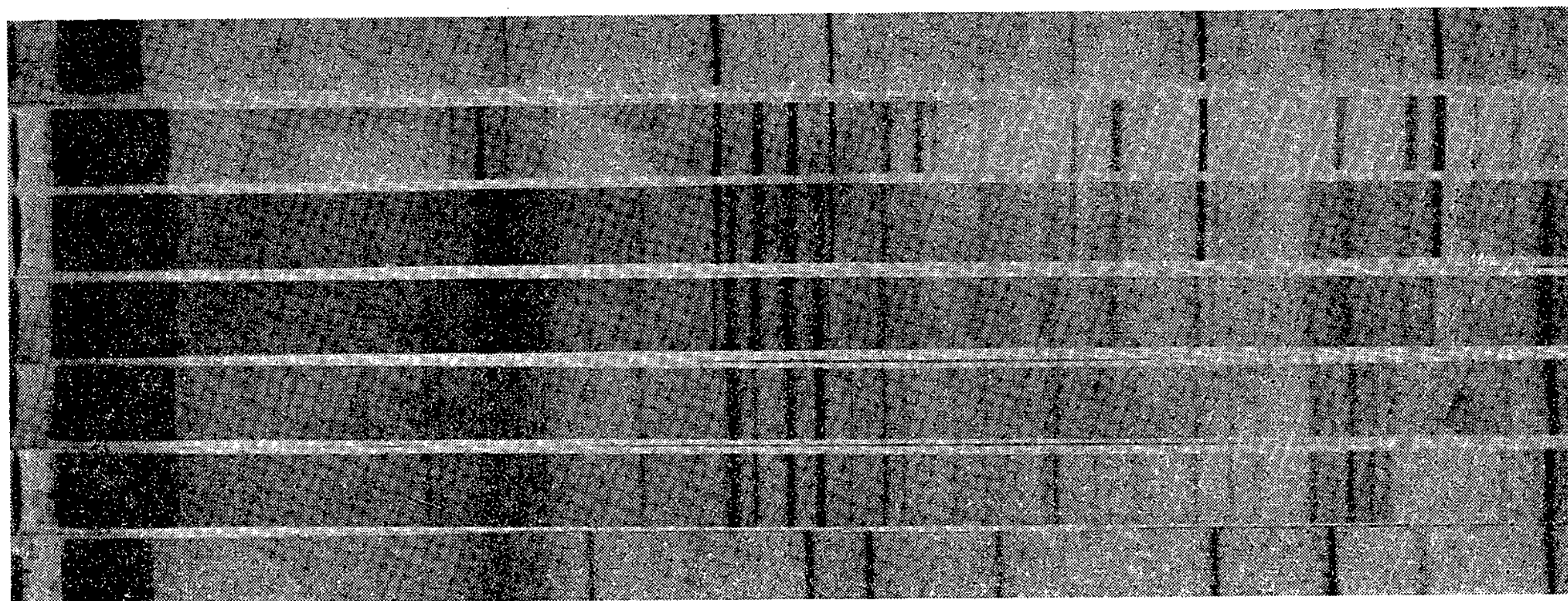


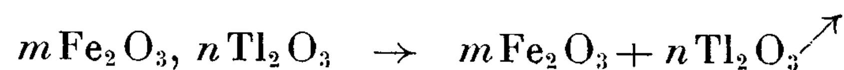
Fig. 1. — Clichés de rayons X.

1. Tl_2O_3; 2. A + Tl_2O_3 : 1 h/690°; 3. A + B + Tl_2O_3 : 1 h 30/690°; 4. A + B + Tl_2O_3 : 2 h 15/690°; 5. B + trace Fe_2O_3 : 2 h 45/690°; 6. B + trace Fe_2O_3 : 3 h 30/690°; 7. Fe_2O_3.

Le produit de départ est obtenu par coprécipitation des hydroxydes $Fe(OH)_3$ et $Tl(OH)_3$ en proportion convenable. Il subit un traitement thermique dont la température ne doit pas dépasser 700° C; en effet, Tl_2O_3 se sublime de façon appréciable à cette température. Cette sublimation rend d'ailleurs difficile la préparation de tels composés.

Les diagrammes de poudre (*fig.* 1), réalisés à l'aide d'une chambre P. M. de Wolff [3] associée à un monochromateur Guinier (rayonnement Fek α, 37 kV) montrent la formation à 690°, et ceci quelle que soit la méthode de préparation, d'un composé A non magnétique paraissant présenter une structure définie et qui se transforme rapidement en un autre composé B moins riche en Tl_2O_3 et plus stable; mais ce dernier tend ultérieurement à se dissocier au cours du traitement thermique,

cette dissociation devenant plus rapide au-dessus de 700° C, selon la réaction



$$m\,Fe_2O_3,\ n\,Tl_2O_3 \rightarrow m\,Fe_2O_3 + n\,Tl_2O_3 \nearrow$$

En suivant cette évolution aux rayons X, il est cependant possible d'isoler ce composé B de structure cristalline caractéristique. L'analyse chimique conduit à la formule 6 Fe_2O_3, Tl_2O_3.

Nous avons indexé la structure de ce nouveau ferrite. La maille hexagonale

$$\left.\begin{array}{l} a = 5{,}95 \mp 0{,}02\ \text{Å} \\ c = 36{,}00 \mp 0{,}02\ \text{Å} \end{array}\right\} \frac{c}{a} = 6{,}05$$

rend compte des équidistances réticulaires observées.

Cependant, les extinctions observées conduisent à admettre une maille rhomboédrique, de paramètre

$$\alpha = 27^\circ 35', \qquad a = 12{,}5\ \text{Å}.$$

La maille hexagonale est donc une maille multiple et elle contient neuf mailles rhomboédriques. Le volume de la maille rhomboédrique est $V = 36{,}8\ \text{Å}^3$. La densité, déterminée au moyen d'un pycnomètre, est $d = 6$. Le nombre de molécules 6 Fe_2O_3, Tl_2O_3 par maille est donc

$$Z = \frac{dVN}{M} = 0{,}94 \sim 1,$$

$$M = 1415, \qquad N = 6{,}06.10^{23}.$$

Nous avons, par conséquent, une molécule 6 Fe_2O_3, Tl_2O_3 dans la maille rhomboédrique.

On observe dans le tableau suivant une bonne correspondance entre les $\sin^2\theta$ observés et les $\sin^2\theta$ calculés.

N°	θ.	sin² θ obs.	sin² θ calc.	*hkl*.
1	4,612	0,0064	0,0065	0 0 3
2	9,33	0,0262	0,0261	0 0 6
3	10,94	0,0360	0,0361	0 1 1
4	11,28	0,0382	0,0383	1 0 2
5	13,35	0,0534	0,0535	1 0 5
6	14,02	0,0587	0,0587	0 0 9
7	16,60	0,0816	0,0818	1 0 8
8	18,83	0,1042	0,1044	0.0.12
9	19,03	0,1063	0,1063	1 1 0
10	19,205	0,1082	0,1079	0.1.19
11	19,65	0,1130	0,1129	1 1 3
12	20,55	0,1232	0,1232	1.0.11
13	21,33	0,1324	0,1324	1 1 6
14	22,164	0,1423	0,1423	2 0 1
15	23,06	0,1534	0,1534	2 0 4
16	23,545	0,1596	0,1598	0 2 5
17	24,91	0,1774	0,1773	2 0 7
18	25,70	0,1881	0,1882	0 2 8

Ce ferrite de thallium est faiblement magnétique, sa susceptibilité est de l'ordre de 10^{-4} C. G. S. L'analyse thermomagnétique met en évidence (*fig.* 2) un point de Curie à 430° C. Ce composé est faiblement thermorémanent.

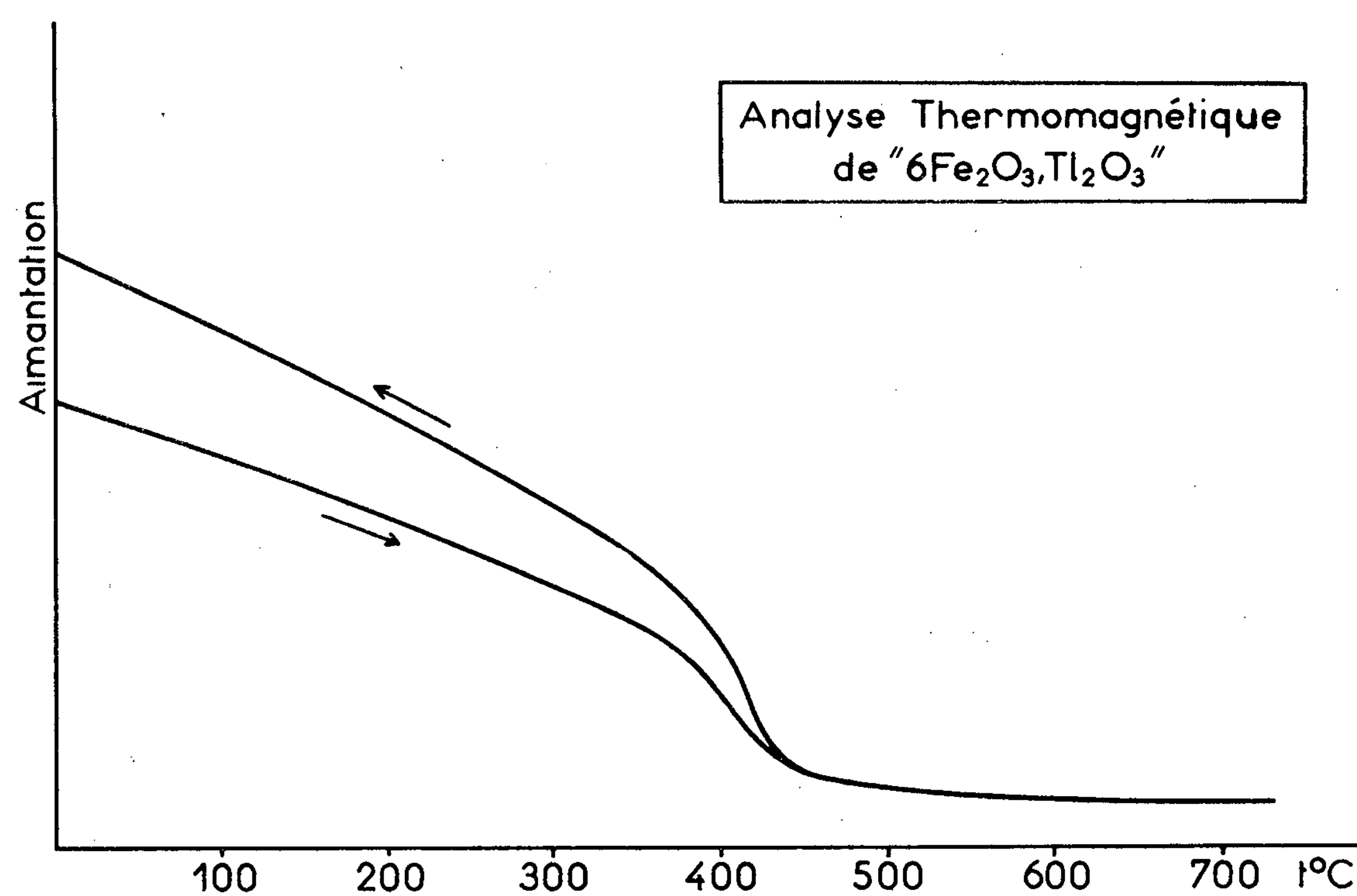


Fig. 2.

(*) Séance du 1er août 1960.

([1]) K. Kapitanczyk, *Rocznik Chem.*, 20, 1946, p. 33-37.
([2]) K. Kapitanczyk, *Rocznik Chem.*, 30, 1956, p. 385-397.
([3]) P. M. de Wolff, *Acta cryst.*, 1, 1948, p. 207-211.

(*Faculté des Sciences de Strasbourg, Laboratoire de Chimie générale.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de l'acide corynolique. Synthèse de la* DL-*méthyl*-21 *hexatriacontanone*-2 ([1]). Note (*) de MM. **Raoul Toubiana** et **Jean Asselineau**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous décrivons la préparation du racémique de la méthyl-21 hexatriacontanone-2 (X).

En 1933, Chargaff ([2]) a isolé des phospholipides de *Corynebacterium diphtheriæ* un acide dihydroxylé, F 70-71°, $C_{50}H_{100}O_4$, auquel il a donné le nom de *corynine*. Le même acide a été obtenu ultérieurement par Asano et Takahashi ([3]), qui ont proposé de modifier son nom en *acide corynolique*. Cet acide, $[\alpha]_D^{31}$ — 26°,3, est différent de l'acide corynomycolique (acide tétradécyl-2 hydroxy-3 octadécanoïque), F 70° $[\alpha]_D^{20}$ + 7°,5 ([4]). Plus récemment, un acide monohydroxylé monoinsaturé, l'acide diphtérocorynique, $C_{53}H_{104}O_3$, a été décrit ([5]).

L'étude chimique de l'acide corynolique ([3]), ([6]) a conduit à lui attribuer la formule développée (I), correspondant à la formule brute $C_{52}H_{104}O_4$. Cette structure repose en particulier sur l'obtention, à partir des produits d'oxydation chromique, d'une méthylcétone F 79°, $C_{37}H_{74}O$ (semicarbazone F 75°). Aucun détail sur les raisons qui ont conduit à envisager la structure (X) pour cette méthylcétone n'a été donné ([6]).

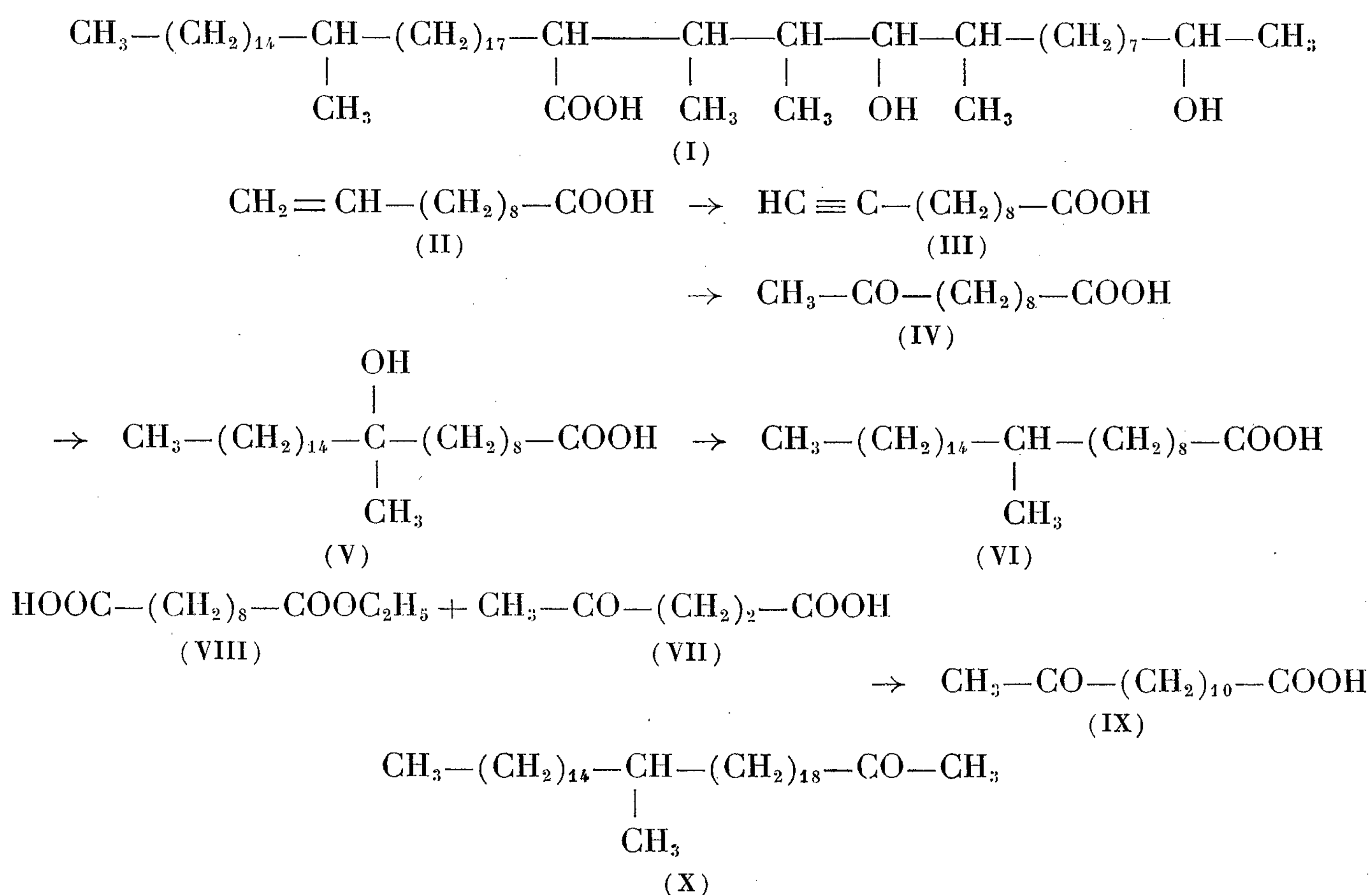
A ce stade, il nous a semblé utile de comparer les propriétés de la méthylcétone $C_{37}H_{74}O$ provenant de la dégradation de l'acide corynolique à celles de la méthyl-21 hexatriacontanone-2 (X) synthétique. Comme première approche dans cette voie, nous avons préparé le racémique de la cétone (X).

Par bromuration et déshydrobromuration, l'acide undécylénique (II) a été transformé en acide undécyne-10 oïque (III), F 39-41°, $É_{0,05}$ 115° ([7]). L'hydratation de cet acide selon ([8]) permet d'accéder à l'acide oxo-10 undécanoïque $C_{11}H_{20}O_3$ (IV), F 56-57°,5 (ester méthylique : $É_{0,05}$ 106°; n_D^{20} 1,4407), avec un rendement de 67 % (par rapport à l'acide acétylénique). Par action du bromure de *n*-pentadécyl-magnésium [préparé à partir de bromure de pentadécyle provenant de la dégradation du palmitate d'argent selon Hunsdiecker ([9])] sur l'oxo-10 undécanoate de méthyle, suivie de saponification, l'acide méthyl-10 hydroxy-10 pentacosanoïque (V) [spectre infrarouge : bandes OH à 2,85 μ et CO (ester) à 5,78 μ] est obtenu avec un rendement voisin de 70 % (calculé par rapport au cétoester). Cet acide a été déshydraté par chauffage à reflux dans le benzène en présence d'acide β-naphtalène sulfonique, et le mélange d'acides insaturés formés a été hydrogéné catalytiquement en présence de platine. Après purification, nous avons obtenu l'acide DL-méthyl-10 pentacosanoïque (VI), F 49-50° ($C_{26}H_{52}O_2$, calculé %, C 78,72; H 13,21; trouvé %, C 78,83; H 12,95); ester méthylique : $É_{0,05}$ 170°, n_D^{20} 1,4529.

Par électrolyse selon Kolbe [10] d'un mélange d'acide lévulinique (VII) et de monoester éthylique d'acide sébacique (VIII), suivie de saponification, l'acide oxo-12 tridécanoïque (IX), F 59-60°, a été préparé. L'homogénéité de l'ester méthylique, $É_{0,03}$ 100° ($C_{14}H_{26}O_3$), (calculé %, C 69,38; H 10,81; trouvé %, C 70,01; H 10,64), a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse; son spectre infrarouge montre les bandes CO (ester) à 5,78 μ et CO (cétone) à 5,88 μ.

La réaction de Kolbe entre l'acide DL-méthyl-10 pentacosanoïque (VI) et l'acide oxo-12 tridécanoïque (IX) fournit la DL-méthyl-21 hexatriacontanone-2 cherchée (X), F 49-51° ($C_{37}H_{74}O$, calculé %, C 83,07; H 13,94; trouvé %, C 82,79; H 13,90); semicarbazone F 104-105° ($C_{38}H_{77}ON_3$, calculé %, C 77,09; H 13,11; N 7,10; trouvé %, C 76,90; H 12,80; N 7,07). Parmi les produits secondaires de la réaction, nous avons isolé du diméthyl-16,33 octatétracontane, F 60-62° ($C_{50}H_{102}$, calculé %, C 85,38; H 14,62; trouvé %, C 85,55; H 14,60).

La cétone provenant de la dégradation de l'acide corynolique est probablement une forme optiquement active, tandis que celle que nous avons synthétisée est un racémique. Les cétones libres, ainsi que leur semicarbazone, présentent des écarts de point de fusion supérieurs à ceux qui sont généralement observés entre un racémique et un énantiomère, en série aliphatique. Faute de pouvoir disposer d'un échantillon de la cétone de dégradation de l'acide corynolique, qui aurait permis de comparer d'autres propriétés (en particulier les spectres infrarouges), nous devrons attendre la synthèse d'une forme optiquement active de la cétone (X), actuellement en cours, pour pouvoir tirer une conclusion définitive.



(*) Séance du 1er août 1960.

(1) 13e Communication sur les constituants des Corynebactéries; 12e Com., *voir* (11).

(2) E. CHARGAFF, *Z. physiol. Chem.*, 218, 1933, p. 223.

(3) M. ASANO et H. TAKAHASHI, *J. pharm. Soc. Japan*, 65, 1945, p. 81.

(4) E. LEDERER et J. PUDLES, *Bull. Soc. chim. biol.*, 33, 1951, p. 1003.

(5) E. M. GUBAREV et L. M. PUSTOVALOVA, *Biokhimiya*, 30, 1958, p. 569.

(6) H. TAKAHASHI, *J. pharm. Soc. Japan*, 68, 1948, p. 292.

(7) A. I. VOGEL, *Practical organic analysis*, Longmans, Green and Co, London, 1957, p. 468.

(8) M. M. FRASER et R. A. RAPHAEL, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 226.

(9) C. V. WILSON, *Organic reactions*, 9, 1957, p. 332.

(10) B. C. L. WEEDON, *Advances in organic chemistry*, Interscience Publ., New-York 1, 1960, p. 1.

(11) M. GASTAMBIDE-ODIER et E. LEDERER, *Nature*, 184, 1959, p. 1563.

(12) Ce travail a été subventionné par le National Institute of Health (Bethesda) (Institute of Allergy and Infectious Diseases, Grant n° 28-38).

(*Institut de Biologie physicochimique, Paris,* 5e.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur la formation de cristaux mixtes dans le système* KCl-KBr, *par compression des poudres cristallines, à température ordinaire.* Note (*) de Mme **Aline Thrierr** (née **Sorel**) et M. **Raymond Hocart**, transmise par M. Jean Wyart.

La formation de cristaux mixtes, par réaction à l'état solide, dans le domaine s'étendant des concentrations initiales équimolaires jusqu'au voisinage de KBr pur, est décelable par les diagrammes Debye-Scherrer.
La composition chimique des solutions solides obtenues est déterminée au moyen des enregistrements d'un diffractomètre à compteur.

Les poudres cristallines (produits très purs commerciaux), broyées séparément en grains de 10 à 20 μ, desséchées à 110° pendant 24 h, puis refroidies sous vide, ont été mélangées mécaniquement par agitation avec des billes de verre dans un récipient sec et clos. Ces mélanges n'ont donné lieu à aucune réaction décelable par les diagrammes Debye-Scherrer.

Les mélanges de poudres ont été pastillés sous 2 t/cm² (maximum de densité des pastilles, donnant un contact intime entre les grains) à température ordinaire.

Nous avons étudié plus particulièrement dans le cas du mélange initial équimolaire, les conditions expérimentales pour lesquelles la solution solide se forme.

La durée des compressions : 10 s, 1 mn, 4 mn, 15 mn, 60 mn, 240 mn et le laps de temps écoulé entre le pastillage et l'étude aux rayons X (à température ordinaire) n'ont eu aucun effet sur la composition chimique de la solution solide produite. Les diagrammes Debye-Scherrer ont donné dans tous les cas, aussi bien immédiatement après la compression que 2 jours, 8 jours, 1 mois, 2 ans plus tard, le paramètre $a = 6,46 \pm 0,01$ Å; la dernière détermination, faite au diffractomètre à monochromateur, a donné

$$a = 6,451 \pm 0,002 \text{ Å} \quad (K\alpha_1 Cu = 1,5405 \text{ Å}).$$

Toutefois, la réaction ne s'étend que progressivement à toute la masse, en fonction de la durée de la compression et de la durée du vieillissement à température ordinaire. Les raies du corps pur sont encore décelables, au voisinage des raies Debye-Scherrer de la solution solide dominante, un mois après une compression de 4 h. Elles ne disparaissent qu'après une durée plus longue de vieillissement.

Pour les autres concentrations initiales plus riches en KBr, les compressions ont toutes été faites pendant 1 h. Quelques solutions solides typiques ont été analysées par diffractométrie à compteur plus d'une semaine après le début de la réaction. (La progression de la réaction immédiatement après la compression est en cours d'expériences.)

Dans tout le domaine des concentrations étudiées, depuis le mélange initial équimolaire jusqu'aux concentrations voisines de KBr pur, la composition chimique des solutions solides finales stables à température ordinaire et le côté de la maille cubique ont été déduits des diffractogrammes obtenus à partir de la poudre cristalline disposée en plaquettes. (Dans aucun de ces cas, le pourcentage des halogénures non incorporés à la solution solide n'est décelable dans les diffractogrammes.)

Pour chaque solution solide, nous avons mesuré les espacements réticulaires et les intensités relatives des réflexions, depuis 111 jusqu'à 642. D'autre part, nous avons calculé les intensités relatives pour la composition chimique initiale et pour des compositions voisines. En vue d'assurer la comparaison des intensités observées et des intensités calculées, nous avons pris en considération des compositions théoriques s'échelonnant de proche en proche jusqu'à 5 % environ d'écart avec le pourcentage molaire initial de KBr. D'autre part, dans chaque cas, la représentation de log I_0/I_c en fonction de $\sin^2\theta/\lambda^2$ a été étudiée.

Les compositions chimiques finales que nous avons trouvées sont les suivantes :

Solutions solides typiques dans le système KCl–KBr *obtenues par compression des poudres cristallines.*

Composition molaire initiale du mélange : % KBr.	Composition molaire finale de la solution solide : % KBr.	Paramètre absolu (Å).	Indice de réfraction n_D.
90	89	6,590	1,553 ± 0,002
75	71,(5)	6,523	1,543 ± 0,002
50	47,(5)	6,451	1,527 ± 0,003

La courbe représentative du paramètre absolu en fonction de la concentration molaire s'écarte peu de la droite des corps purs et se place au-dessus de cette droite.

— Nous avons cherché à contrôler les résultats précédents par la mesure des indices de réfraction. Ceux-ci ont été déterminés en immersion par la méthode de la frange de Becke en lumière monochromatique du sodium. Les valeurs n_D que nous avons obtenues figurent dans le tableau ci-dessus. Les écarts Δn_D que nous signalons tiennent principalement à la composition chimique des grains cristallins légèrement variable autour d'une moyenne. Pour les concentrations molaires typiques 47,5, 71,5, 89, l'interpolation des résultats expérimentaux de Wood et Breithaupt [1] sur les mixtes homogènes obtenus par cristallisation des mélanges fondus conduit aux indices 1,524, 1,541, $1{,}552_5$ avec lesquels nos déterminations sont en accord satisfaisant.

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) L. J. Wood et L. J. Breithaupt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2355-2359.

GÉOLOGIE. — *Présence de* Pterygotus *dans le Gothlandien de l'Atlas de Demnate.* Note (*) de MM. **Gérard Waterlot** et **Paul Lévêque**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Au cours des études de l'un de nous (P. L.) dans le Haut-Atlas de Demnate et notamment, dans la région de la tache paléozoïque des Aït Tamellil-Aït Mdioual, des résultats nouveaux ont été acquis sur les caractéristiques du Gothlandien de cette région qui avait déjà fait l'objet des études de M. E. Roch [1].

Les travaux de cet auteur avaient déjà montré la présence de Gothlandien, du Llandovery au Ludlow.

Nous avons pu, grâce à la découverte de nombreux gisements fossilifères nouveaux, préciser la répartition cartographique des étages du Gothlandien dans les Aït Mallahl, les Aït Mdioual et les Aït Oufad. De plus, la discordance cartographique entrée Dévonien et Viséen d'une part, et le Gothlandien d'autre part, a été mise en évidence et a fait l'objet d'une précédente Note.

Ainsi, dans le ravin de l'Asif n' Tirhli des Aït Oufad, à 17 km au Sud de Demnate, de nouveaux gisements de Graptolites ont montré la présence du Llandovery moyen-inférieur et de la base du Tarannon, avec, notamment, dans les schistes inférieurs, *Monograptus gemmatus* Barr., *M. concinnus* Lapw., *M. revolutus* Kurck. et *Climacograptus törnquisti* E. et W. et, dans les schistes supérieurs *M. undulatus* E. et W.

Une faille exploitée, pour ses minéralisations sur le flanc nord de la vallée, explique la disparition presque totale des schistes et psammites du Tarannon entre les séries à Graptolites du Llandovery et celles du Wenlock-Ludlow, déjà signalée par M. E. Roch.

Lors de l'examen des échantillons et de la détermination des Graptolites, nous avons remarqué la présence de certaines surfaces se détachant en reflets brillants sur le fond mat du schiste. Certaines de ces surfaces présentent des stries distantes de 0,1 à 0,3 mm, bien parallèles. D'autres surfaces sont très nettement marquées d'écailles, tantôt fortement arquées, tantôt plus faiblement et mesurant de 1 à 1,5 mm de corde et 0,1 à 0,3 mm de flèche. L'examen de ces surfaces par G. Waterlot a montré qu'il s'agissait de fragments de tégument appartenant à des *Pterygotus*, sans, toutefois, qu'il soit possible d'établir une détermination spécifique.

Il est probable que les fragments portant des écailles faiblement arquées, proviennent de la zone située immédiatement en arrière de la surface de recouvrement des deux anneaux, alors que les fragments à écailles bien formées et bien arquées devaient provenir de la partie postérieure libre du segment. Il est possible que les surfaces à aspect lamellaire et strié, aient pu appartenir à des zones ventrales de l'animal.

La présence, en un même lit, de Graptolites de la limite Llandovery-Tarannon, donne un âge précis à ces vestiges de *Pterygotus*, mais montre également que ces animaux vivaient dans un milieu franchement marin, contrairement à la plupart des espèces siluro-dévoniennes dont l'habitat courant se situait plutôt dans des eaux saumâtres ou même dans des eaux douces ([2]). Toutefois, il faut remarquer que des restes de *Pterygotus* récemment trouvés dans des lits de schistes noirs, inclus au sein de l'arkose de Haybes, dans le Gédinnien inférieur marin de l'Ardenne ([3]), et ceux que l'on connaît dans les schistes de Méricourt, dans le Gédinnien inférieur marin de l'Artois ([4]), indiquent que ces animaux pouvaient encore fréquenter les eaux marines, à la limite Silurien-Dévonien.

La présence de *Pterygotus* permet, en outre, de penser que certaines pistes, souvent très nettes, rencontrées dans des psammites schisteux et des grès fins de la série gothlandienne, pourraient bien provenir des activités de ces Gigantostracés.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) *Description géologique des montagnes à l'Est de Marrakech* (*Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 51, 1939).

([2]) G. Waterlot, *Classe des Mérostomes*, in *Traité de paléontologie*, sous la direction de J. Piveteau, Masson, Paris, 1953.

([3]) G. Waterlot, *Sur la présence de Pterygotus sp. dans l'arkose de Haybes à Fépin* (*Gédinnien inf. de l'Ardenne*) (*Ann. Soc. Géol. Nord*, t, 79, 1959, p. 87).

([4]) J. Gosselet, C. Barrois, M. Leriche, A. Crépin, P. Pruvost, G. Dubois, *La faune siluro-dévonienne de Liévin* (*Mém. Soc. Géol. Nord*, t. VI, 1912-1920, p. 61 et 170, tabl. II).

PÉDOLOGIE. — *Sur l'existence à Fromentine (Vendée) d'une couche de tourbe du début de l'Atlantique.* Note (*) de MM. **Fernand Verger** et **Frans Florschütz**, présentée par M. Roger Heim.

Une tourbe à *Carex* a été trouvée à 9,50 m de profondeur dans deux sondages, à Fromentine. L'étude des spectres du pollen d'arbres montre, de — 9,50 m à — 9,10 m, une décroissance du pourcentage du pin au profit de la chênaie mixte. L'évolution paléobotanique suggérait de dater cette tourbe du début de l'Atlantique. Cette datation confirmée par la mesure du C 14, permet la corrélation avec des formations analogues de l'Europe occidentale.

Les tourbes profondes sont rares sur le littoral du Centre Ouest de la France et la plupart des sondages effectués dans les marais n'en ont pas rencontré. Une campagne de sondages nous a, enfin, permis d'atteindre une tourbe profonde et d'en prélever une quantité suffisante pour les analyses. Deux sondages très proches ont été faits dans l'ancien polder de la Grande Prise réenvahi par la mer depuis 1940 et près de son extrémité sud-ouest. Cet ancien polder est situé à proximité de Fromentine, dans la commune de la Barre-de-Monts, en Vendée.

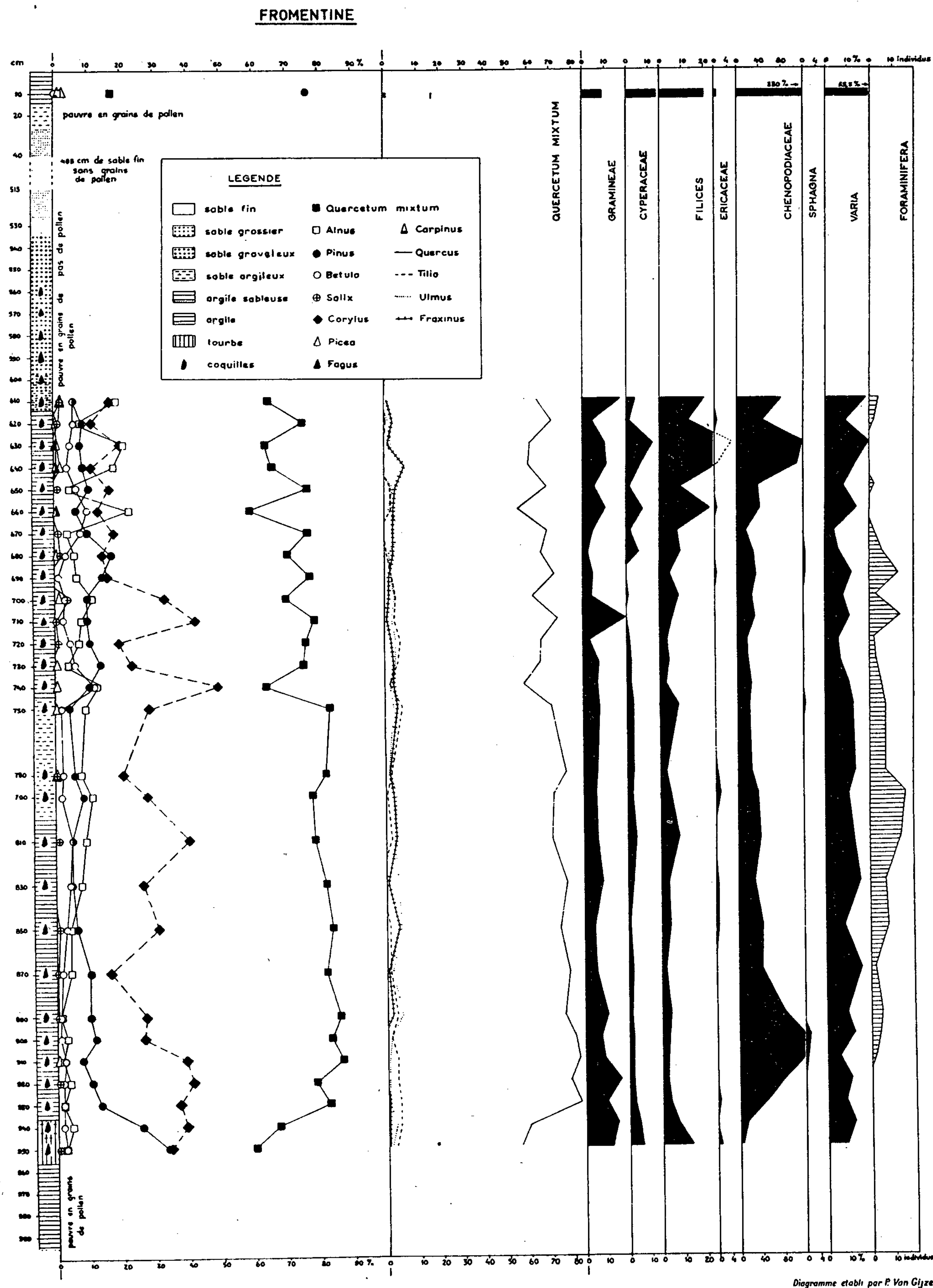
Ces deux sondages ont montré la coupe suivante : les cotes exprimées en centimètres sont données par rapport à la surface du sol qui, ici constitué par un schorre, est environ à 2,40 m au-dessus du zéro du Nivellement Général de la France.

De	0 à	— 15,	vase de schorre;
	— 15	— 25,	vase sableuse de haute-slikke;
	— 25	— 530,	sable fin;
	— 530	— 610,	sable grossier;
	— 610	— 640,	argile sableuse;
	— 640	— 745,	argile;
	— 745	— 800,	argile sableuse;
	— 800	— 935,	argile;
	— 935	— 945,	argile très tourbeuse;
	— 945	— 955,	*tourbe à Carex*;
	— 955	— 995,	argile;
à	— 995,		calcaire éocène en place.

La tourbe repose donc sur une très faible épaisseur de sédiments meubles : 40 cm d'argile contenant des radicelles de Carex, mais malheureusement sans pollen. S'il est nécessaire de tenir compte du tassement — toujours difficile à calculer avec précision — des terrains sous-jacents, lorsque ceux-ci sont très puissants, comme L. M. J. U. Van Straaten a été contraint de le faire à Velsen, en Hollande (1), la faible épaisseur de l'argile sous la tourbe de Fromentine rend négligeable le tassement possible. D'autre part, on peut considérer cette région comme tectoniquement stable depuis la formation de la tourbe qui constitue, pour ces différentes raisons,

un repère précis. La tourbe de — 9,45 m à — 9,55 m est une tourbe à Carex, sans sphaignes. Elle s'est vraisemblablement formée à un niveau

FROMENTINE



proche de celui des plus hautes mers de l'époque, en arrière d'un cordon littoral établi pendant la transgression flandrienne et bientôt submergé par celle-ci. La décroissance du pourcentage du pin et la croissance de celui de la chênaie mixte qu'on constate dans les spectres polliniques

de — 9,50 m à — 9,10 m suggèrent que la tourbe s'est formée vers le début de l'Atlantique. Les travaux récents situent l'Atlantique entre 5 500 et 3 000 avant Jésus-Christ. Les laboratoires du Professeur Hl. de Vries (²), à Groningue, ont pu dater par la méthode du radiocarbone la tourbe de Fromentine. La datation (GRO 2043) montre qu'elle s'est formée en 5 230 ± 100 années avant Jésus-Christ. Elle correspond donc à la tourbe de base connue dans de nombreuses régions de l'Europe occidentale. En Hollande et dans les Fens, en Angleterre (³), deux complexes comparables sont constitués par la superposition d'une couche inférieure de tourbe (tourbe de plus grande profondeur), de sédiments marins et de tourbe de surface. La tourbe de plus grande profondeur des Pays-Bas s'est formée pendant la fin du Boréal et le début de l'Atlantique. Cette tourbe a également été étudiée en Allemagne du Nord-Ouest (⁴). Dans l'Est de l'Espagne, le long de la côte méditerranéenne entre Valence et Castellon de la Plana, des sondages dans des marais en arrière d'un cordon littoral ont montré qu'il existe une couche de tourbe de quelques mètres d'épaisseur reposant sur du sable et recouverte par une mince couche d'argile marine. La tourbe et l'argile ont été analysées palynologiquement, et trois datations par le ^{14}C faites par Hl. de Vries ont indiqué que la croissance de la tourbe commencée au début de l'Atlantique s'acheva dans le IIIe siècle de notre ère (⁵).

A Fromentine, la tourbe a été recouverte par des alluvions dont l'origine marine ou fluvio-marine est indiquée par les restes de foraminifères, de gastéropodes et de lamellibranches qu'elles contiennent. Ces alluvions montrent une assez grande monotonie des spectres polliniques de — 9,10 m à — 6,10 m, bien qu'il faille signaler :

1° l'apparition du pollen de céréales à — 6,90 m et celle de *Plantago lanceolata* à — 6,80 m, qui sont vraisemblablement toutes deux en rapport avec la mise en culture;

2° un accroissement des Chénopodiacées, nombreuses sur les schorres, accompagné d'une diminution corrélative du nombre des foraminifères qu'on constate, d'une part à — 9 m et, d'autre part, à — 6,30 m. Ces variations peuvent sans doute être interprétées comme indiquant, chacune, une phase de ralentissement ou d'arrêt de la transgression flandrienne.

(*) Séance du 1er août 1960.

(¹) *Géologie en Mijnbouw*, nouv. série, 16e année, 1954, p. 247-253.

(²) Dont nous saluons la mémoire avec gratitude.

(³) J. G. D. Clark, H. et M. E. Godwin et M. H. Clifford, *Antiquaries J.*, 15, 1935.

(⁴) F. Dewers, *Schriften der wirtschaftswissenschaftl, Gesellsch. zum Studium Niedersachsens E. V.*, 1941.

(⁵) Josefa Menendez Amor et F. Florschütz. *Actas del Congreso INQUA*, Madrid-Barcelone, 1957.

(*Institut de Géographie de la Faculté des Lettres et Sciences Humaines de Poitiers, Laboratoire de Paléobotanique de Velp, Pays-Bas.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence de phénomènes de corrélation au cours de la croissance de frondes de* Lemna trisulca *L.* Note de M. **Jean Guern**, présentée par M. Raoul Combes.

L'une des deux frondes filles issues d'une même fronde mère inhibe partiellement et temporairement le développement de l'autre. L'ablation de cette fronde, plus développée, ou une incision suivant l'axe longitudinal de la fronde mère provoquent une levée immédiate de l'inhibition de la fronde la moins développée.

Ashby et Wangermann ([1]), étudiant la morphogenèse des frondes de *Lemna minor* L. ont suggéré que la taille d'une fronde fille serait déterminée par deux phénomènes : l'un responsable de l'initiation de la fronde et l'autre de sa croissance. Ces deux phénomènes seraient sous la dépendance de substances de croissance issues de la fronde mère, un petit fragment de celle-ci serait suffisant pour fournir ces facteurs.

L'observation de la croissance et du développement des frondes de *Lemna trisulca* L., nous ayant montré que les deux frondes filles issues de part et d'autre d'une même fronde mère ne possédaient pas la même taille à un moment donné, nous avons étudié les rapports existant entre les deux frondes filles d'une part, et entre celles-ci et la fronde mère d'autre part, du point de vue des phénomènes de croissance.

Les expériences ont été effectuées sur un clone provenant d'une souche récoltée dans les bassins de l'École Normale Supérieure de la rue d'Ulm, cultivé sur le milieu minéral de Gorham ([2]), en éclairement continu d'environ 1500 lx. La croissance mesurée est uniquement une croissance par élongation; c'est l'accroissement de la taille suivant le grand axe de la fronde. L'adoption de cette méthode d'évaluation de la croissance a été jugée préférable à la mesure de la surface des frondes habituellement employée dans l'étude de *Lemna minor* L., du fait de la morphologie tout à fait différente de l'espèce étudiée (en particulier, la poussée tardive du « pétiole » modifie peu la surface de la fronde alors qu'elle modifie considérablement la longueur totale).

1. *Comparaison de la croissance des deux frondes filles.* — *A priori*, l'inégalité des tailles des deux frondes filles pouvait s'expliquer de deux manières : soit que les développements des deux frondes soient synchrones mais se fassent à des vitesses différentes, soit que les vitesses soient les mêmes mais que le début du développement de l'une des frondes soit retardé par rapport à l'autre. L'analyse de nombreuses courbes de croissance nous a montré que la première hypothèse était exacte. La vitesse de croissance de la fronde fille la moins développée f'_2 augmente considérablement lorsque la croissance de la grosse fronde F_2 est pratiquement

terminée; à ce moment seulement a lieu la poussée du « pétiole » de F_2. La croissance de la fronde f'_2 semble donc être sous la dépendance de F_2 du moins pendant la phase de croissance importante de celle-ci.

2. *Influence de l'ablation de la fronde la plus développée.* — Nous avons supprimé la fronde F_2 et étudié la croissance de la fronde f'_2 seule fixée à la fronde mère (*fig.* 3 B) en la comparant à la croissance normale de frondes f'_2 restées en présence de frondes F_2. L'ablation de la fronde F_2 a pour effet de libérer la fronde f'_2 de son inhibition; sa vitesse de croissance augmente considérablement, la taille maximale est beaucoup plus rapidement atteinte et la poussée du « pétiole » est plus précoce (*fig.* 1 et 3B). Si, au contraire, on enlève la petite fronde f'_2, la croissance de la fronde F_2 n'est pas accélérée (*fig.* 2); la taille maximale atteinte est légèrement plus faible et la poussée du « pétiole » plus précoce.

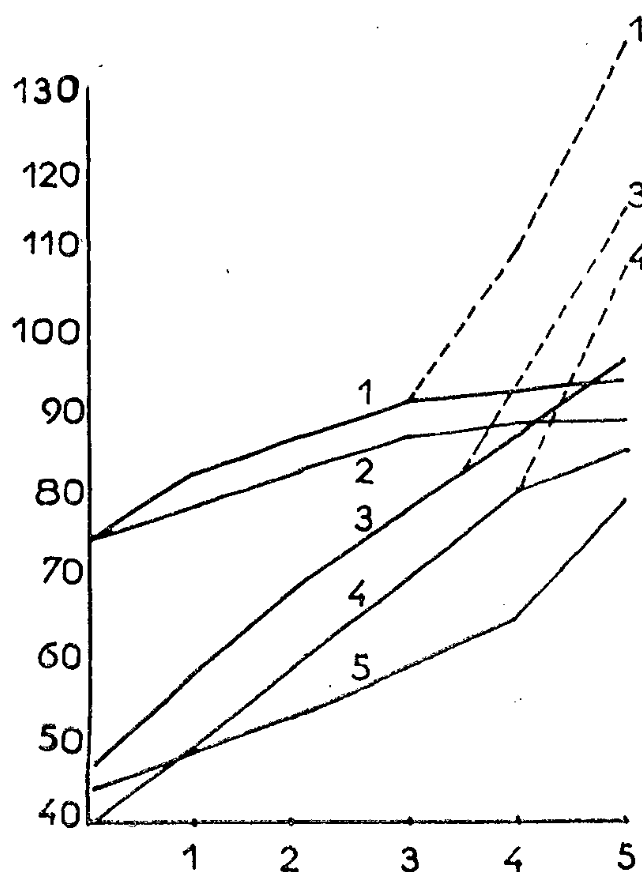


Fig. 1.

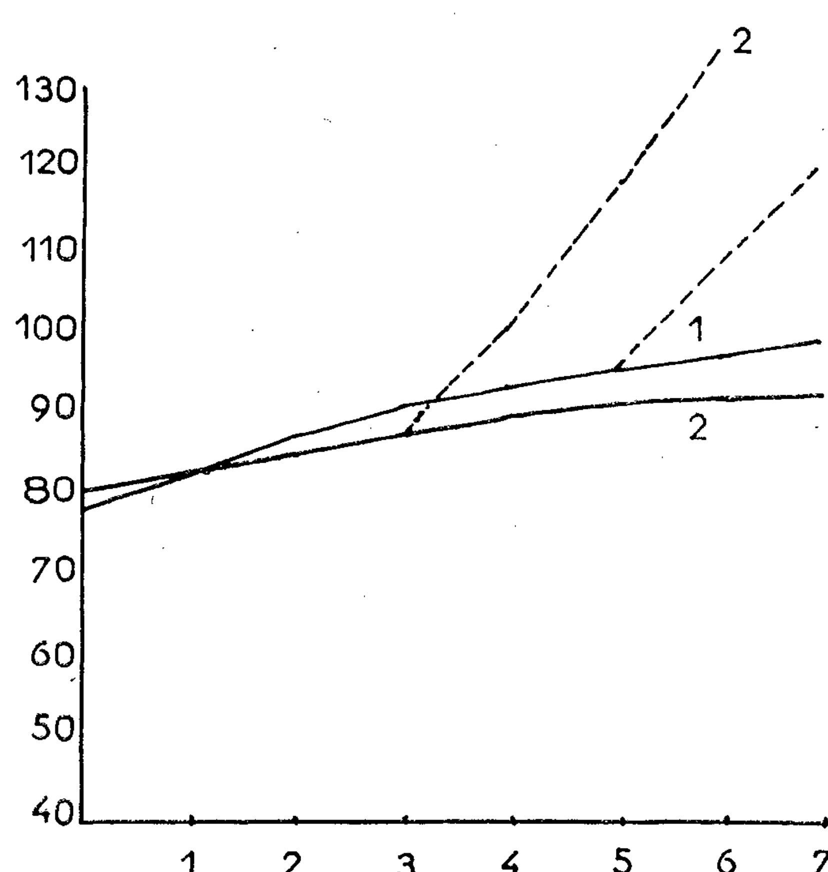


Fig. 2.

Fig. 1. — Influence de l'ablation de la fronde la plus développée F_2 et d'une incision longitudinale dans la fronde mère sur la croissance de la petite fronde f'_2. Courbe 1 : croissance de la fronde F_2 en présence de la fronde f'_2 (courbe 5); courbe 3 : croissance de la fronde f'_2 après ablation de F_2 ; courbe 2 : croissance de la fronde F_2 séparée de la fronde f'_2 (courbe 4) par une incision longitudinale dans les tissus de la fronde mère.

Fig. 2. — Influence de l'ablation de la petite fronde f'_2 sur la croissance de la fronde la plus développée F_2. Courbe 1 : croissance de F_2 en présence de f'_2; courbe 2 : croissance de F_2 après ablation de f'_2 (longueur des frondes en ordonnées, exprimée en divisions micrométriques : 1 div = 0,3 mm; temps en jours en abscisses; les courbes en pointillés représentent les courbes de croissance des « pétioles »).

3. *Influence d'une incision longitudinale dans la fronde mère.* — Une incision suivant l'axe longitudinal de la fronde mère, entre les deux frondes filles F_2 et f'_2 (*fig.* 3 C) provoque également une levée de l'inhibition de la fronde la moins développée sans affecter très nettement la croissance de la fronde la plus développée (*fig.* 1). La vitesse de croissance de f'_2 est

nettement augmentée, l'acquisition de la taille maximale est donc plus précoce ainsi que la poussée du pétiole. Il faut également remarquer que dans tous les cas qui ont été étudiés, il se produit un retard très net en ce qui concerne la poussée du « pétiole » de F_2.

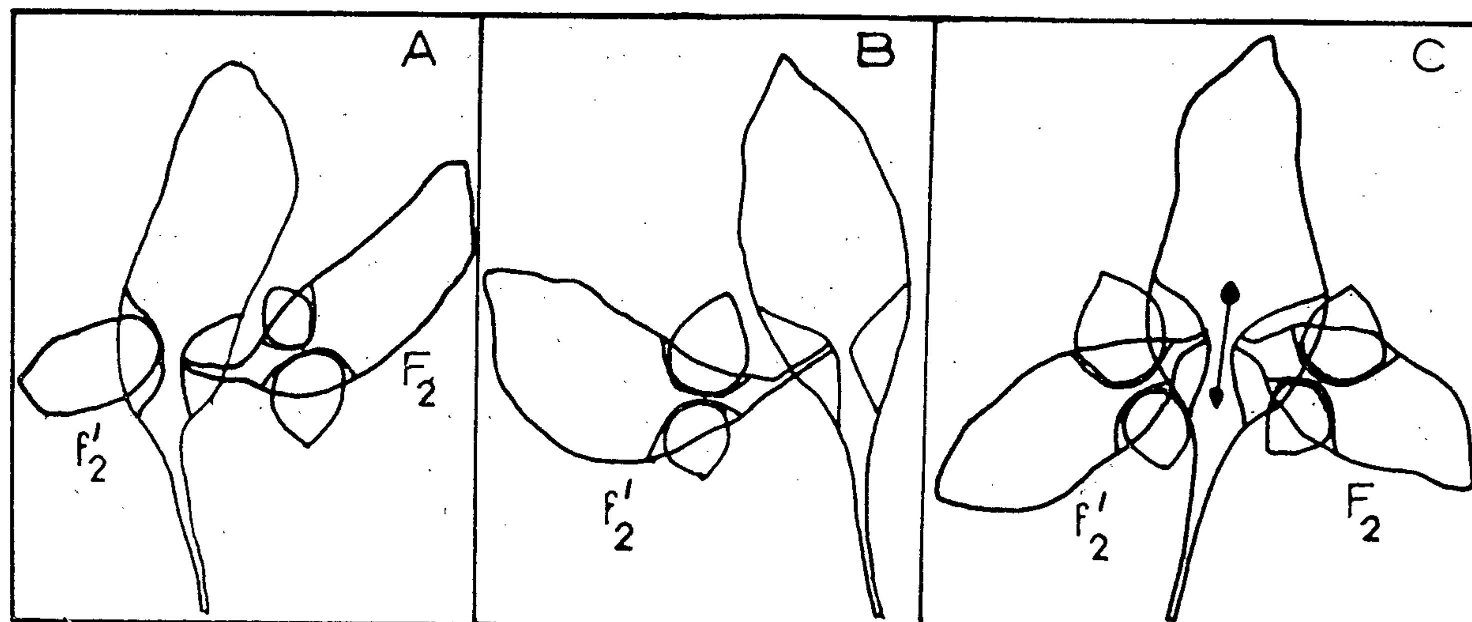


Fig. 3. — Dessin d'après photographie de trois clones élémentaires pris au même stade initial et soumis aux expériences décrites.

A. Fronde mère avec ses deux frondes filles F_2 et f'_2.
B. Fronde mère avec seulement la fronde f'_2.
C. Fronde mère incisée entre F_2 et f'_2.

Conclusions. — Les expériences présentées montrent donc qu'il existe une corrélation très nette entre les développements des deux frondes filles issues d'une même fronde mère. Leur croissance est certainement pour une part sous la dépendance de la fronde mère, mais pour une autre part importante, elle dépend de l'inhibition exercée par l'une des frondes filles à développement prépondérant sur sa fronde sœur. L'étude du déterminisme de cette corrélation est actuellement en cours.

(1) *New Phytol.*, 50, 1951, p. 200.
(2) *Canad. J. Res.*, 28, 1950, p. 356-381.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Sorbonne.*)

RADIOBIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Dépendance du mode de conservation après irradiation et des radiolésions produites dans les graines d'orge sèches.* Note de MM. **Michel-Armand Sicard** (1) et **Drew Schwartz**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

La radiosensibilité des graines sèches n'est pas modifiée par conservation après irradiation, si la teneur en eau de ces graines est gardée constante. Une réhumidification lente de graines très sèches au moment de l'irradiation provoque une restauration.

La sensibilité des graines aux radiations ionisantes dépend, pour une large part, de la teneur en eau de ces graines au moment de l'irradiation. En particulier, pour des teneurs en eau inférieures à 15 %, les graines

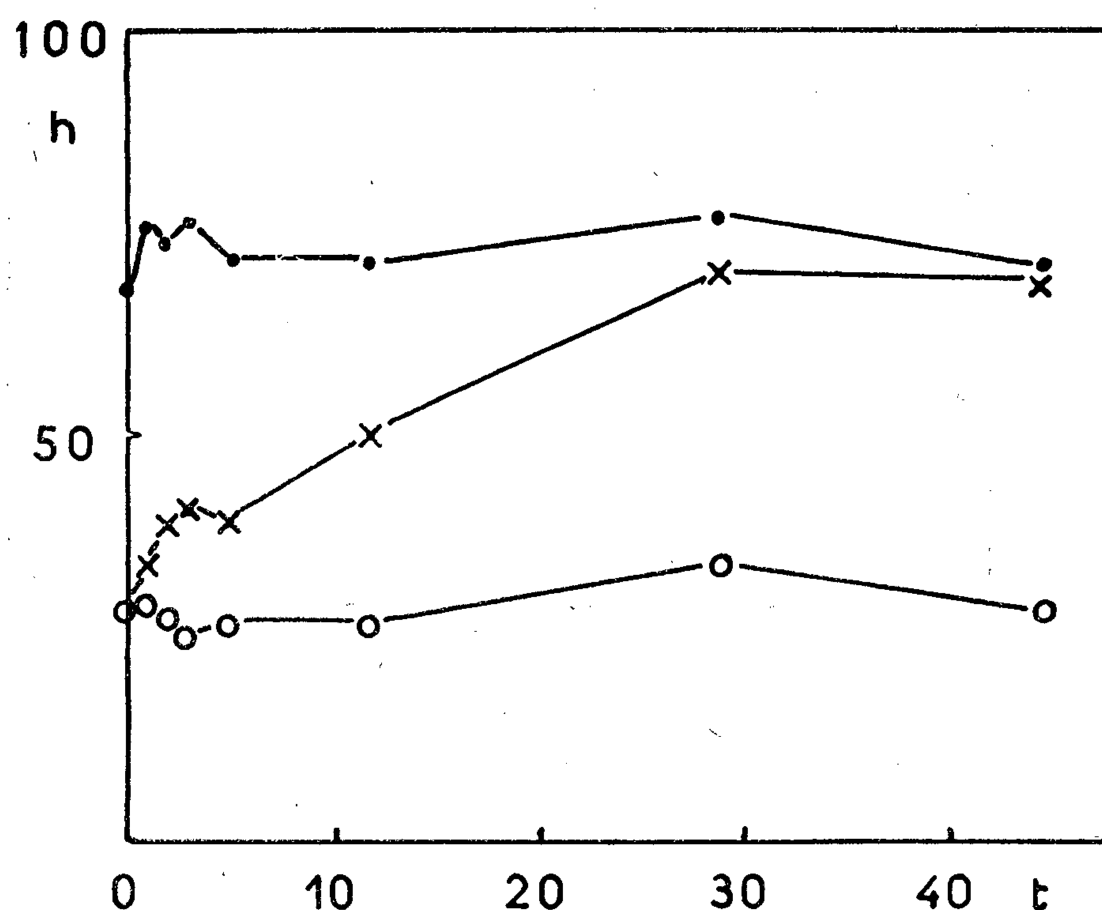


Fig. 1. — Effet de la conservation des graines irradiées sur la croissance de la plantule.

● Graines irradiées sèches conservées à l'air libre;
○ » » très sèches conservées dans un dessiccateur;
× » » très sèches conservées à l'air libre.

les plus sèches sont les plus sensibles, si l'on prend comme critère la croissance de la plantule (2), (3). La présente Note décrit des expériences dans lesquelles cet excès de sensibilité des graines très sèches peut être complètement éliminé par réhumidification lente au cours du stockage après irradiation.

Deux lots de graines d'orge (variété Himalaya) sont utilisés. Les graines du premier renferment 3,1 % d'eau à la suite d'un long séjour dans un dessiccateur contenant du chlorure de calcium. Les graines du second, gardées le même temps à l'air libre, dans l'atmosphère conditionnée du laboratoire, en renferment 10,9 %. Les deux lots reçoivent une dose

de 30 000 r de rayons γ émis par une source de cobalt 60, avec une intensité de 1 040 r/mn. La moitié des graines très sèches (premier lot) est alors remise dans le dessiccateur. L'autre moitié est conservée dans la pièce, de sorte que les graines se réhumidifient lentement. Les graines du deuxième lot restent dans les conditions où elles étaient avant irradiation. A différents temps après irradiation : 0, 1, 2, 3, 5, 12, 29, 45 jours, un petit échantillon de chacun des trois lots est mis dans des boîtes de Pétri, garnies de vermiculite saturée d'eau. La teneur en eau des graines au moment de la mise en germination est déterminée par dessiccation dans un four à 105° C pendant 3 jours. Les boîtes sont maintenues à 23° C et éclairées par des tubes fluorescents pendant 10 jours. A ce moment, la première feuille de chaque plantule a atteint sa taille maximale.

Les résultats sont montrés par la figure 1, dans laquelle la hauteur de la première feuille (h), en pour-cent du témoin non irradié, est repré-

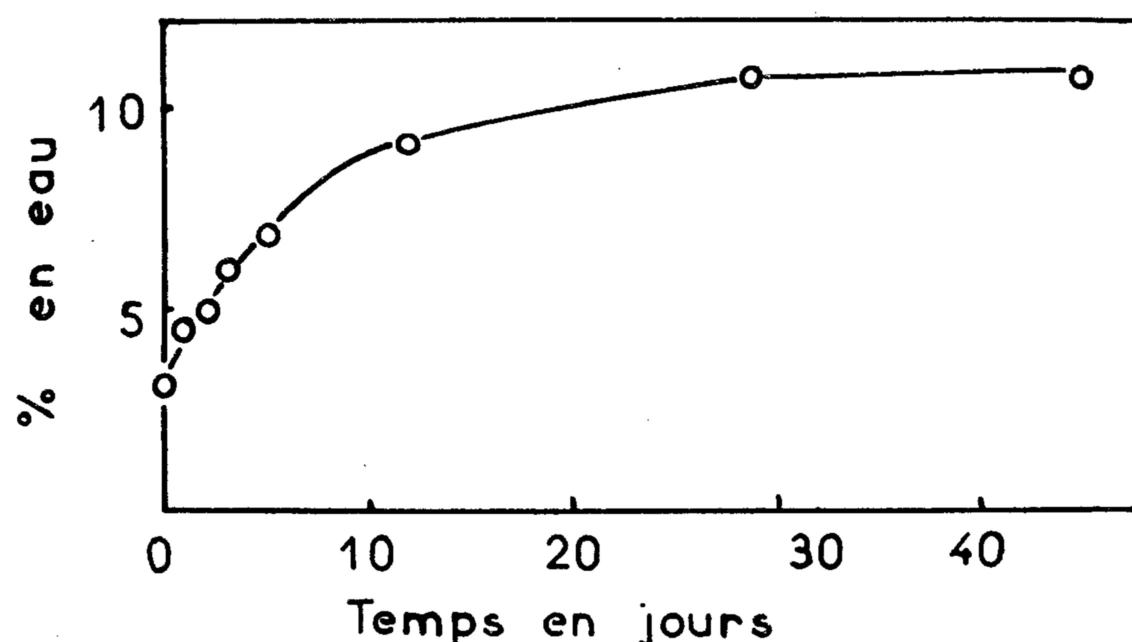


Fig. 2.

sentée en fonction de la durée de conservation (t). On voit qu'il n'y a pas de variation de la radiosensibilité en fonction du temps pour les graines contenant 10,9 % d'eau et maintenues dans les mêmes conditions d'humidité. Il en est de même pour les graines très sèches, conservées dans un dessiccateur. Au contraire, lorsque ces graines très sèches se réhumidifient, leur radiosensibilité diminue à tel point qu'au bout du 29e jour de stockage, elles se comportent comme les graines dont la teneur en eau était la plus forte au moment de l'irradiation.

La figure 2 indique qu'il y a une corrélation entre l'augmentation d'humidité de ces graines très sèches et la restauration observée.

D'autres auteurs ont montré que, dans certaines conditions, le stockage de graines sèches augmente les lésions dues aux radiations ionisantes ([4]), ([5]), en particulier lorsque l'irradiation est effectuée avec une grande intensité ([6]). Nous n'avons pas observé un tel effet au cours de nos expériences (*fig.* 1).

D'autre part, Ehrenberg a observé qu'une augmentation d'humidité de 3 % après irradiation de graines d'orge dont la teneur en eau au moment

de l'irradiation était de 15,7 % est sans effet sur la taille des plantules (7). Mais à ce niveau, les effets des radiations sont presque indépendants de la teneur en eau au moment de l'irradiation (2), (3). Il semble donc que la restauration observée ici ne peut se produire que lorsque les graines irradiées sont assez sèches pour qu'une diminution de leur humidité au moment de l'irradiation entraîne une augmentation de la radiosensibilité.

(1) Adresse actuelle : Laboratoire de Génétique Physiologique, Gif-sur-Yvette (Seine-et-Oise).

(2) R. S. CALDECOTT, *Radiation Res.*, 2, 1955, p. 339-350.
(3) M. LEFORT et L. EHRENBERG, *Arkiv Botanik*, 3, nº 7, 1955, p. 121-124.
(4) A. GUSTAFSSON, *Hereditas*, 33, 1947, p. 1-100.
(5) J. D. ADAMS, R. A. NILAN et H. M. GUNTHARDT, *North. Sc.*, 29, 1955, p. 102-108.
(6) H. J. CURTIS, N. DELIHAS, R. S. CALDECOTT et C. F. KONZAK, *Radiation Res.*, 8, 1958, p. 526-534.
(7) L. EHRENBERG, *Botaniska Notiser*, 108, 1955, p. 184-215.

(*Biology Division, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U. S. A.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence de géraniol, de nérol, de linalol, de farnésols et de nérolidols dans les huiles essentielles.* Note (*) de M. **Yves-René Naves**, transmise par M. Marcel Delépine.

Le nérol n'est rencontré dans les huiles essentielles qu'avec le linalol, le trans-(6.7), cis-(10.11)-farnésol qu'avec le nérolidol. Par contre, le géraniol et le trans, trans-farnésol existent dans certaines d'entre elles en l'absence de leurs isomères. On n'a trouvé ni cis-(2.6)-farnésols, ni cis-nérolidol.

On a reconnu récemment le rôle joué par les pyrophosphates de prényle, de géranyle, de farnésyle dans la biosynthèse terpénique, cependant que l'intervention de pyrophosphates de méthyl-2 butène-3 yle-2, de linalyle, de nérolidyle peut être mise en doute ([1]). On a, au sujet du géraniol, de farnésols, établi que la stéréochimie de l'alcool commande celle des produits de cyclisation ([2]).

L'étude de la répartition de ces alcools parmi les constituants d'origine biologique des huiles essentielles est, comme je vais le montrer, directement liée à ces notions. Rappelons que pour écarter la considération d'artefacts, on a avantage à étudier en même temps que l'huile essentielle, les extraits végétaux obtenus à l'aide de solvants chimiquement neutres ([3]).

J'ai constaté *que le nérol ne coexiste avec le géraniol qu'en présence de linalol.* C'est ainsi qu'on n'a trouvé dans l'huile essentielle (h. e.) de palmarosa ([4]) qui renferme de 75 à 94 % de géraniol libre ou estérifié, dans celle d'*Eucalyptus macarthurii* ([5]) qui en contient environ 70 %, ni nérol, ni linalol. Sundt et Winter ont caractérisé le géraniol en l'absence de nérol dans l'extrait de framboise ([6]), tandis que le linalol ne figure pas au nombre des constituants identifiés.

On a annoncé ([7]) que les h. e. d'hélichryses renfermeraient du nérol à l'exclusion de géraniol. Or, Sabetay n'a pas trouvé de nérol dans le distillat des extraits (concrète, absolue) d'immortelle ([8]) et je n'ai jamais rencontré d'h. e. ou d'extrait d'*Helichrysum angustifolium* ou d'*H. stœchas* qui ne renfermât, à côté de linalol, le mélange en proportions sensiblement égales de géraniol et de nérol.

Dans les h. e. de rose, de citronelle, de géranium, de feuille de citronnier (petit-grain citronnier), qui renferment du linalol, le nérol accompagne le géraniol. *On doit donc admettre que le premier terme de la biosynthèse est le géraniol, trans.* Le nérol, cis, n'apparaît qu'en vertu de l'anionotropie entre lui-même, le géraniol et le linalol.

Les stéréoisomères du farnésol sont séparables, comme le sont le géraniol et le nérol, par chromatographie de partition vapeurs-liquide

(CPVL) [9]. J'ai étudié la stéréochimie en 6.7 des farnésols et des nérolidols par la production de farnésals [10] et par la dégradation de ceux-ci en géranylacétones [11] dont les deux stéréoisomères sont bien connus. J'ai constaté que les alcools extraits d'h. e. (lemongrass, palmarosa, cabreuva, oranger bigarade, ambrette, *Eucarya spicata*, *Santalum preissianum*, *Myroxylon pereira*, *Melaleuca viridiflora*) sont trans.

Dans les h. e. de lemongrass, de cabreuva, de l'oranger bigarade, de *Myroxylon pereira*, de *Melaleuca viridiflora* où se trouvent à la fois du nérolidol et du farnésol, celui-ci est le mélange des stéréoisomères en 10.11, tandis que dans les autres h. e. où ne se rencontre pas de nérolidol, ne se trouve que le farnésol à temps de rétention le plus élevé, que, par analogie avec le comportement du mélange de géraniol et de nérol en CPVL dans de semblables conditions, je considère être trans en 10.11.

La conclusion qui s'impose, et elle est analogue à celle concernant les alcools en C_{10}, est *que le premier terme de la synthèse est le farnésol trans, trans.* Le farnésol trans, cis n'apparaît qu'en vertu de l'anionotropie entre lui-même, le farnésol trans, trans, et le trans-nérolidol.

Un autre fait digne de remarque est que dans l'h. e. de *Melaleuca viridiflora*, qui renferme à la fois du linalol et du nérolidol, ne se trouve pas de nérolidol cis. Ainsi donc, la biosynthèse du nérolidol ne met pas en œuvre de linalol ou de dérivé linalylique.

On ne saurait omettre de considérer les acides et les aldéhydes à côté des alcools.

L'h. e. de *Calythrix tetragona* renferme du géraniate de méthyle [12] que le point de fusion de l'ester de phénylphénacyle de l'acide [13] qualifie trans. Celle du bois de *Callitropsis araucarioïdes* renferme l'ester géranylique de l'acide déhydrogéranique fondant à 185-186° [14], donc trans, trans [15]. Cet acide a été rencontré dans le bois de *Callitris glauca* [16].

Les citrals stéréoisomères (*a*, *b*) sont aisément distingués et évalués en CPVL [17] et j'ai constaté que les h. e. renferment deux parties de citral *a* pour une de citral *b*, ce qui correspond à l'équilibre [18]. Les conclusions d'après lesquelles certaines h. e. ne renfermeraient qu'un isomère ne résistent pas à la critique; celles faisant état d'un rapport différant nettement de 2/1 résultent de l'étude de fractions d'h. e. Les isocitrals apparaissent comme des artefacts. Je ne connais pas d'h. e. qui renfermerait à côté des citrals, seulement le géraniol, à l'exclusion de nérol et de linalol.

Il semble qu'on puisse admettre, en conclusion générale, *que la biosynthèse met en jeu les pyrophosphates des alcools trans : géraniol, farnésols.* L'anionotropie qui conduit à la production des alcools tertiaires : linalol, nérolidol et aux alcools cis : nérol, farnésol trans, cis, ne laisse pas subsister de forme réactive qui aboutirait à la biosynthèse d'homologues tel que le nérolidol cis.

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) H. Rilling, T. T. Tchen et K. Bloch, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 44, 1958, p. 167; F. Lynen, H. Eggerer, U. Henning et I. Kessel, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 738; F. Lynen, B. W. Agranoff, H. Eggerer, U. Henning et E. Möslein, *Ibid.*, 71, 1959, p. 657; G. Popjak, M. Horning, N. L. Bucher et R. N. Cornforth, *Bioch. J.*, 72, n° 3, 1959, p. 34 P; G. Popjak, *Tetrahedron Letters*, 19, 1959, p. 19; J. W. Cornforth et G. Popjak, *Ibid.*, p. 29.

(2) L. Ruzicka, *Experientia*, 9, 1953, p. 359; D. H. R. Barton et P. de Mayo, *Quart. Rev.*, 11, 1957, p. 189; J. B. Hendrickson, *Tetrahedron*, 7, 1959, p. 82.

(3) Y.-R. Naves, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 547 et références citées.

(4) Y.-R. Naves et A. V. Grampoloff, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 37.

(5) Y.-R. Naves, *Perf. ess. oil Rec.*, 39, 1948, p. 346.

(6) E. Sundt et M. Winter, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 1120.

(7) Heine et Cie, Brevet allemand n° 209.383, 1907; G. Rovesti, *Riv. ital. Ess.*, 17, 1930, p. 149.

(8) S. Sabetay, *Ann. Chim. anal.*, [3], 22, 1940, p. 89.

(9) Y.-R. Naves et A. Odermatt, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 379.

(10) Y.-R. Naves, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 1799.

(11) A. Verley, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 35, 1924, p. 607.

(12) A. R. Penfold, G. R. Ramage et J. L. Simonsen, *J. Proc. Roy. Soc. New South Wales*, 68, 1934, p. 80.

(13) D. J. Bennett, G. R. Ramage et J. L. Simonsen, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 418.

(14) R. S. Cahn, A. R. Penfold et J. L. Simonsen, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 3134.

(15) R. Kuhn et H. Hoffer, *Ber.*, 65, 1932, p. 658.

(16) J. W. G. Neuhaus et F. H. Reuter, *Austr. Chem. Inst., J. and Proc.*, 15, 1948, p. 185.

(17) Y.-R. Naves et A. Odermatt, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 377; O. Isler et coll., *Chimia*, 12, 1958, p. 326; F. Porsch et H. Farnow, *Dragoco Ber.*, 1959, p. 252.

(18) Y.-R. Naves et A. Odermatt, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 687; Y.-R. Naves et A. V. Grampoloff, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2029.

CYTOLOGIE. — *Culture de Borrelinavirus dans les organes d'Insectes en survie.* Note (*) de M. **Constantin Vago** et Mlle **Suzette Chastang**, présentée par M. Clément Bressou.

Le développement de Borrelinavirus avec formation de corps d'inclusion polyédriques a été obtenu dans les gonades femelles et les chaînes ovariques entières de Lépidoptères maintenues en survie pendant 3 jours.

En pathologie des Insectes comme en virologie des Vertébrés, un intérêt considérable s'attache à l'obtention de virus *in vitro*. En effet, en plus des études virologiques, la perspective, certes lointaine, de la production de virus d'Insectes nuisibles hors de l'organisme de l'hôte serait envisagée en vue d'applications en lutte microbiologique.

La multiplication des virus d'Insectes en milieux mi-synthétiques serait souhaitable par une voie plus simple que celle de la culture de tissus (1), (2), (3), (4), (5), (6), laquelle tend à assurer en asepsie rigoureuse le développement de cellules séparées des organes et la continuation d'un métabolisme actif avec divisions mitotiques.

Le principe que nous avons envisagé était l'infection des tissus et des organes d'Insectes maintenus en survie. Nos travaux concernent les Lépidoptères *Antherea pernyi* Guer., *Bombyx mori* L., *Galleria mellonella* L. et *Lymantria dispar* L. Nous prenons pour exemple le cas de *B. mori*.

En employant un milieu dont nous donnons plus loin la composition, nous avons d'abord réalisé des observations préliminaires tendant à déterminer dans de véritables cultures de cellules de la gaine ovarique de nymphes de *B. mori*, la durée du cycle de Borrelinavirus bombycis. A partir du moment de l'infection de la culture avec une fraction de centrifugation de l'hémolymphe de larves virosées ne contenant que des virus libres, nous avons observé, en contraste de phase, le début de formation des corps d'inclusion au bout de 36 h et l'évolution complète des polyèdres dans les noyaux avec désagrégation des cellules au bout de 3 jours (*fig.* 1).

Ce délai très court nous a semblé dans les limites de possibilité du maintien en survie des tissus ou des organes. En effet, dans le milieu précité, les gonades femelles de larves de *Bombyx* présentent peu de signes de désagrégation des cellules pendant 3 jours à 30° C et les contractions rythmées des chaînes ovariques des nymphes se poursuivent pendant plusieurs semaines.

Pour réaliser la culture de virus dans un organe en survie, les gonades de larves femelles à la fin du 5e âge, ou les chaînes ovariques très minces de chrysalides jeunes sont prélevées après dissection pas obligatoirement aseptique. La capsule des gonades est légèrement incisée. Pour les chaînes ovariques, plusieurs branches provenant d'une même gonade peuvent être

sorties ensemble. Ces organes sont lavés dans le milieu additionné de fortes doses d'antibiotiques, ces derniers ne gênant pas le développement des virus mais restant à la limite d'inocuité vis-à-vis des cellules.

Le milieu (Bm XIX) est constitué pour *B. mori* de la façon suivante :

Eau distillée	99 ml
Rouge de phénol à 0,2%	1
$NaH_2PO_4H_2O$	0,120 g
$MgCl_26H_2O$	0,300
$MgSO_47H_2O$	0,400
KCl	0,300
$CaCl_22H_2O$	0,100
Tréhalose	0,150
Hydrolysat de lactalbumine	1,100
KOH (5%)	Jusqu'à pH 6,4
Pénicilline	60 000 U. I.
Streptomycine	2 mg
Sérum obtenu après traitement d'hémo-lymphe à 60° pendant 5 mn, pour culture	10 ml
Sérum obtenu après traitement d'hémo-lymphe à 60° pendant 5 mn, pour survie	0-1 ml

Pour introduire le virus dans le milieu, quelques gouttes de sang de larves fortement atteintes de polyédrie intranucléaire sont prélevées aseptiquement dans 2-3 ml de milieu, le tout est centrifugé à 4 000 g pendant 5 mn et quelques gouttes du surnageant sont ajoutées par 100 ml de milieu. Si besoin est, la quantité de virus peut être titrée. De toute manière, des quantités extrêmement faibles suffisent pour déclencher la pathogénèse.

Il est également possible de réaliser la fraction infectieuse à partir des virus libérés de polyèdres. Ces derniers sont dissous par une solution de NaOHN/100. Quelques gouttes du surnageant de centrifugation contenant les virus libres sont ajoutées au milieu.

Les organes prélevés sont posés dans le milieu complet, à l'intérieur de tubes pyrex minces ou de flacons en « terephtalate », « macrolon », ou « rilsan », sous faible épaisseur de milieu et incubés légèrement agités à 30° C.

Au bout de 2 jours nous avons observé un début d'apparition de corps d'inclusion dans les noyaux, non seulement dans les cellules qui se sont détachées des organes et qui ont émigré vers une surface, mais également chez celles constituant toujours un tissu.

En 3 à 4 jours, une désagrégation générale des tissus est constatée, les noyaux de la majorité des cellules étant remplis de corps d'inclusions pseudo cristallins (*fig.* 2).

Ces corps ont en général une section hexagonale caractéristique aux polyèdres formés lors de l'infection de *B. mori in vivo*. Nous retenons cependant la fréquence des formes à sections triangulaires existantes mais rares dans l'infection naturelle et également la formation de polyèdres géants occupant seuls ou à deux un noyau. Leur diamètre peut dépasser 5 μ.

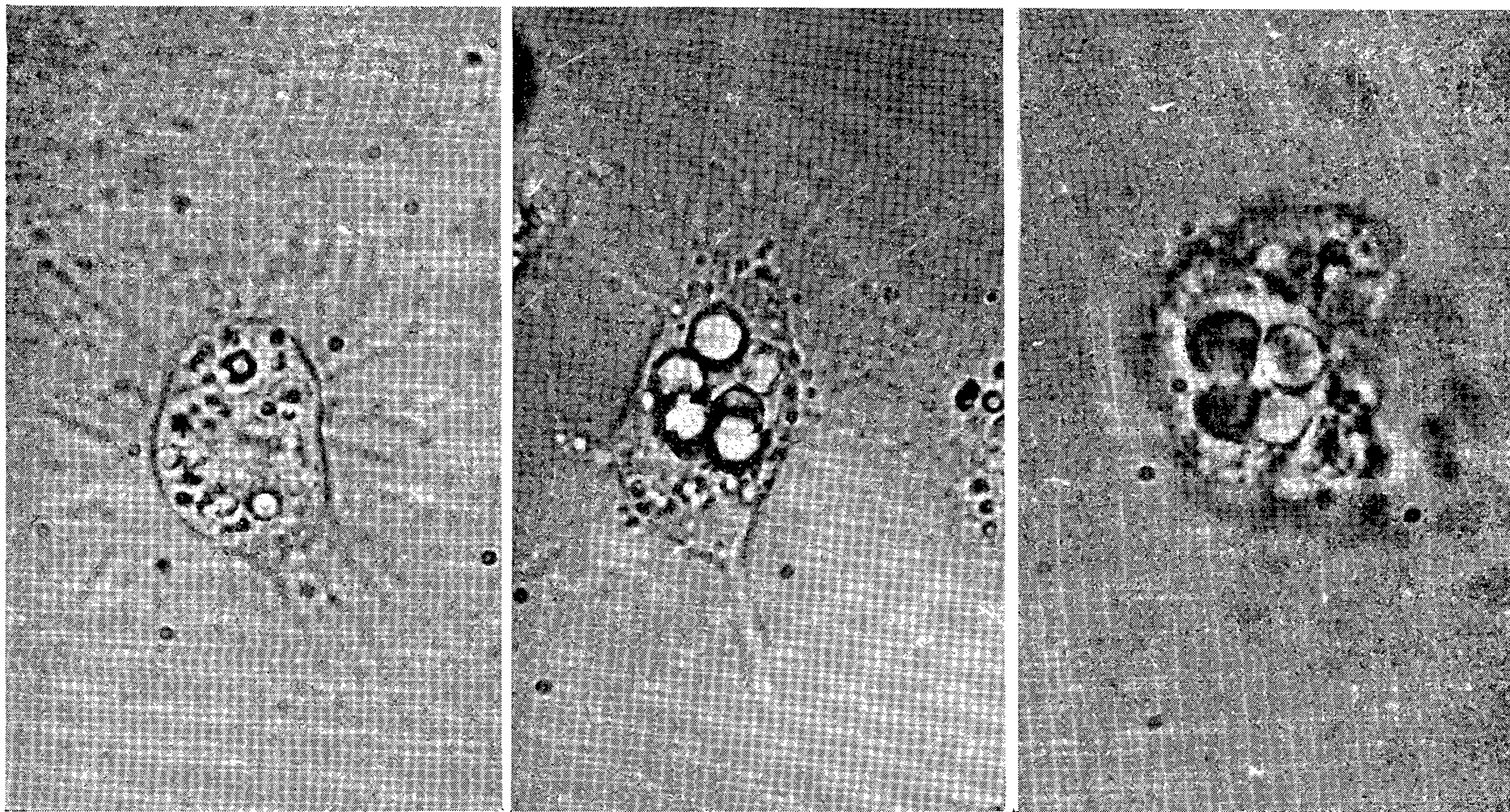


Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*. Fig. 1 *c*.

Fig. 1. — Fibroblastes provenant de la gaine ovarique de nymphe de *Bombyx mori*. Trois stades successifs de la formation intranucléaire de corps d'inclusion (contraste de phase : env. 1000).

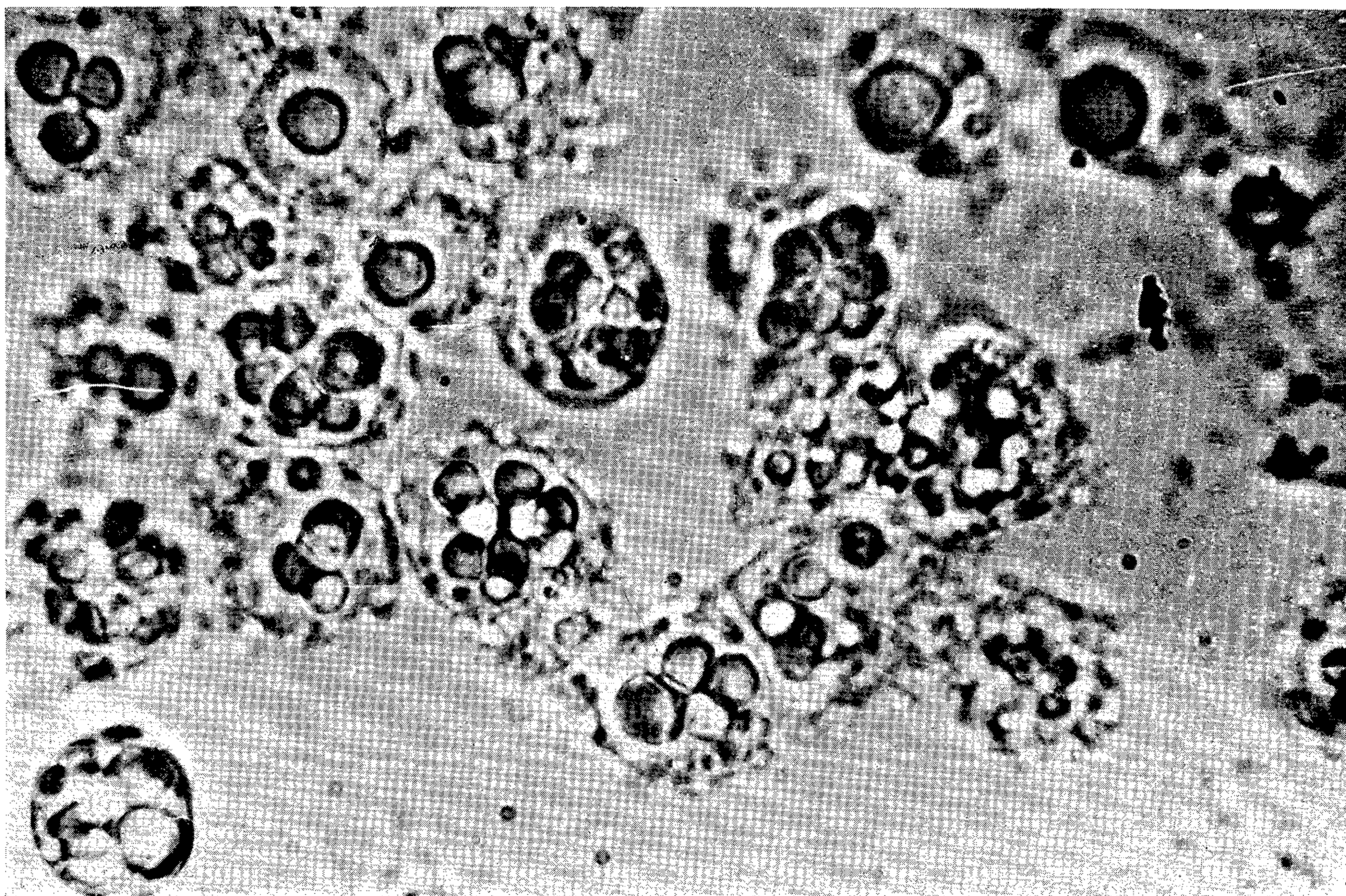


Fig. 2. — Gonade femelle entière en survie pendant 3 jours avec formation de polyèdres et désagrégation de tissus (contraste de phase : env. 2 000).

A part ces particularités qui seront traitées ailleurs, le développement des polyèdres peut être considéré comme abondant.

Afin d'éprouver la virulence des corps d'inclusion obtenus, nous les avons séparés de la culture par voie de centrifugations différencielles. La suspension, réalisée à partir de la fraction contenant des polyèdres, administrée per os aux larves néonates de *Bombyx* a déclenché la virose avec ses symptômes habituels. La phase surnageante débarrassée de corps d'inclusion a déclenché la même affection par injection dans la cavité générale des larves de 3e âge.

Pour connaître la limite de survie des organes permettant la pathogénèse nous avons également infecté des tissus maintenus dans le milieu depuis déjà 48 h. Un début de développement irrégulier des polyèdres peut s'observer au bout de 36 h, mais le cycle se termine rarement par l'évolution normale de corps d'inclusion.

L'ensemble de ces observations montre qu'il est possible de réaliser la culture de Borrelinavirus dans des organes d'Insectes maintenus en survie pendant un temps court dans un milieu mi-synthétique approprié.

Ces faits signifient d'abord que le Borrelinavirus peut accomplir son développement et peut être reproduit par une cellule dont le métabolisme est en voie de déclin. Mais ils montrent également que ce processus ne peut être poussé au-delà d'une certaine phase de la survie, la période que nous avons étudiée étant à la limite de la faculté de reproduction des virus par la cellule.

Enfin, d'après ces données, il ne semble pas indispensable de recourir à une véritable culture de tissus pour l'obtention de Borrelinavirus d'Insectes *in vitro* en vue d'études virologiques ou si l'on envisage la multiplication hors de l'organisme des polyèdres pour les fins de lutte microbiologique. Pour ce dernier but, la possibilité d'opérer sans asepsie rigoureuse est particulièrement à retenir.

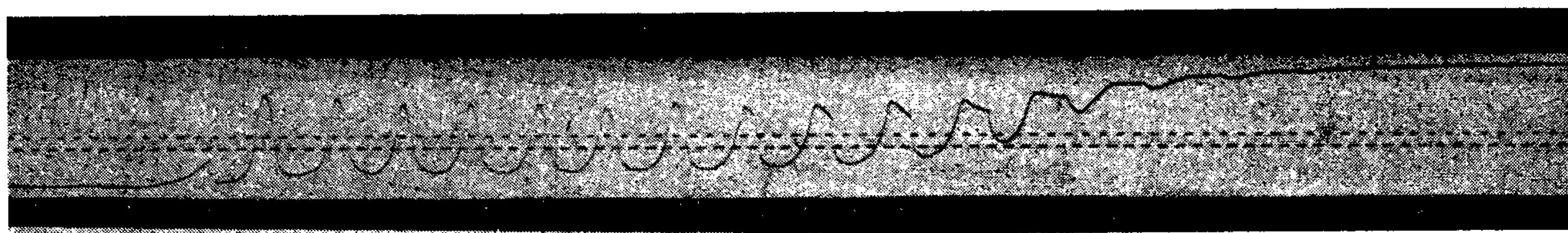
(*) Séance du 1er août 1960.

(1) K. AIZAWA et C. VAGO, *Ann. Inst. Pasteur*, 96, 1959, p. 455.
(2) K. AIZAWA et C. VAGO, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 928.
(3) T. D. C. GRACE, *J. Gen. Physiol.*, 41, 1958, p. 1027.
(4) W. TRAGER, *J. Exp. Med.*, 61, 1935, p. 501.
(5) C. VAGO et S. CHASTANG, *Experientia*, 14, 1958, p. 426.
(6) S. S. WYATT, *J. Gen. Physiol.*, 39, 1956, p. 841.

(*I. N. R. A. Laboratoire de Cytopathologie, Saint-Christol.*)

PHYSIOLOGIE. — *Oscillations de relaxation du nerf d'Akiyama* (1).
Note de (*) M. **Pierre Carricaburu**, transmise par M. Léon Binet.

Si l'on excite par une forte décharge de condensateur un nerf d'Akiyama ayant transmis un premier influx, c'est-à-dire recouvert de sa gaine blanche d'hydroxyde d'argent, on voit partir un nouvel influx. Cet influx se montre sous la forme d'un noircissement de la gaine immédiatement suivi d'une décoloration. Au pH 1,3, cet influx ne se propage que sur une courte distance, environ 3 cm. Si l'on envoie une nouvelle excitation, on observe le même phénomène, mais l'influx se propage un peu plus loin. Ces influx



Potentiels d'action de relaxation donnés par le nerf d'Akiyama.
La base des temps bat la seconde.

d'un type particulier se propagent très lentement, leur vitesse étant environ le quart de celle des influx normaux. Quand on a envoyé une dizaine d'excitations, les influx atteignent l'extrémité du nerf. On voit alors se produire les oscillations de relaxation. D'un point du nerf qui semble jouer le rôle d'un centre actif, d'un *pace maker*, part une série d'influx rythmés spontanés, à la fréquence d'environ un influx toutes les 4 s. On observe ainsi une quinzaine d'influx, puis le nerf devient totalement inexcitable. Ce *pace maker* semble constitué par une irrégularité dans la structure du nerf : par exemple, fragment d'oxyde ou autre impureté à la surface du fil de fer, ou électrode exploratrice en argent située tout près du nerf.

L'enregistrement électrique (*fig.*) montre un premier influx de faible amplitude non propagé, puis les influx rythmés au nombre de 16, le dernier à peine visible. Leur fréquence est assez constante. Par contre, leur forme et leur amplitude se modifient beaucoup. Les premiers ont une allure gaussienne, leur amplitude étant de l'ordre de 600 à 700 mV. Puis ils prennent une forme très dissymétrique, tandis que dans l'intervalle de deux pointes persiste une différence de potentiel entre le fil de fer et l'électrode exploratrice en argent. Cette différence de potentiel augmente graduellement pour atteindre une valeur de 750 mV avec le dernier influx. Le nerf est alors totament inexcitable, cette sorte de tétanos durant jusqu'à une demi-heure. Le nerf est négatif par rapport à l'électrode.

L'aspect de la gaine du nerf se modifie considérablement au cours de l'expérience. Au début, elle est constituée d'une masse amorphe d'hydroxyde d'argent. Au fur et à mesure que passent les influx spontanés, on voit apparaître de fines aiguilles d'argent métallique formant un feutrage de plus en plus serré.

On notera que l'aspect du trait de l'enregistrement se modifie en fonction du temps : au début il est fin et net. A la fin, lorsque le nerf est dans sa période de totale inexcitabilité, l'enregistrement montre de nombreuses fluctuations, des variations aléatoires de la tension de l'ordre de 10 mV. Nous pensons que ces tensions de bruit sont dues à la croissance des cristaux d'argent.

(*) Séance du 1er août 1960.

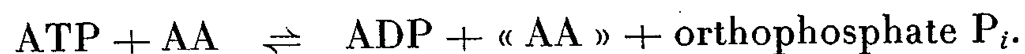
(1) I. Akiyama, *Gunma J. med. Sc.*, 4, 1955, p. 41; P. Carricaburu, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 2048. Le nerf d'Akiyama est constitué d'un fil de fer plongé dans une solution de nitrate d'argent acidifiée par de l'acide nitrique. Une excitation électrique provoque l'apparition d'un « influx nerveux » sous la forme d'une décomposition du nitrate d'argent par le fer. On peut recueillir un potentiel d'action. Après passage de l'influx, le nerf est recouvert d'une gaine blanche d'hydroxyde d'argent et ne peut plus transmettre d'influx semblables à ceux que nous venons de décrire. La principale supériorité du nerf d'Akiyama sur le nerf de Lillie est sa très faible vitesse de transmission, qui est de l'ordre du centimètre par seconde.

(*Laboratoire de Physique,*
Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie de Dakar.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement d'un système enzymatique qui synthétise des protéines à partir d'un extrait d'*Escherichia coli *par fractionnement au sulfate d'ammonium et chromatographie sur colonne de cellulose.* Note de (*) MM. **Bention Nisman** et **Hiroshi Fukuhara**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'utilisation de la digitonine pour la lyse des protoplastes et la centrifugation différentielle des lysats ont permis de localiser le système enzymatique impliqué dans la synthèse des protéines dans trois fractions particulées P_1, P_2 et P_3 [(1) à (5)]. Le surnageant S_3 de la centrifugation à 105 000 g (5) contient aussi le système enzymatique qui synthétise des protéines.

Nous avons noté que l'activité d'incorporation des acides aminés dans les protéines était étroitement liée à l'activité de déphosphorylation des nucléoside-triphosphates, en présence des acides aminés, en nucléoside-diphosphates, orthophosphate et probablement « peptide » (activité I) (2), (5), (6). Dans nos conditions, l'activité de déphosphorylation de quatre nucléoside-triphosphates étant fortement associée, nous avons pu suivre le fractionnement par la mesure de l'orthophosphate libéré à partir de l'adénosine triphosphate (ATP), en présence des acides aminés (AA) :



$$\text{ATP} + \text{AA} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{« AA »} + \text{orthophosphate } P_i.$$

Nous avons ainsi observé que l'activité I se trouvait associée à l'activité polynucléotide phosphorylase (activité II), de laquelle nous avons voulu la séparer. La mesure de l'activité II a été suivie par la réaction $n\text{-ADP} \rightleftharpoons (\text{AMP})_n +$ orthophosphate, par le phosphate libéré ainsi que par le polynucléotide formé.

Fractionnement de S_3. — Le surnageant S_3 (que nous avons défini comme la partie soluble dans le tampon tri (hydroxy) méthylamino-méthane (tris) du précipité obtenu après la précipitation à l'éthanol du surnageant 105 000 g centrifugé pendant 150-250 mn) est fractionné par le sulfate d'ammonium. Trois fractions précipitant respectivement entre 0-45, 45-65 et 65-100 % saturation sont séparées par centrifugation et dialysées à 0-4° C contre du tampon tri 0,001 M, pH 7,3, $MgSO_4$ 0,001 M. La mesure de l'activité I et II dans ces trois fractions indique qu'elles sont concentrées principalement dans la fraction 45-65 % saturation. Cette fraction est soumise à la chromatographie sur colonne de DEAE-cellulose. L'élution des protéines a été effectuée avec le gradient de KCl variant de 0 à 2 M. L'activité enzymatique I et II reste toujours étroitement associée dans les fractions obtenues.

Adsorption sur gel de phosphate de calcium. — Les deux activités I et II ont pu être séparées par adsorption sur gel de phosphate tricalcique

à pH 5,3 et élution avec du tampon phosphate à pH 5,4-5,5, ce qui permet de concentrer l'activité II. L'élution du gel avec du tampon phosphate pH 5,95 aboutit à l'isolement de l'activité I. Les éluats sont dialysés contre du tampon tris 0,001 M, pH 7,3, KCl 0,1 M et $MgSO_4$ 0,001 M.

TABLEAU I.

Déphosphorylation des nucléoside-triphosphates en présence des acides aminés.

	Orthophosphate libéré en mμ moles/mg protéine/h.			
	ATP.	GTP.	CTP.	UTP.
Méthionine	1 425	150	625	1 425
Arginine	0	225	0	0
Cystéine	265	635	435	80
Thréonine	750	450	344	225
Glutamate	875	375	0	375
Glutamine	450	265	242	525
Tyrosine	150	265	525	630
Sérine	450	265	390	485
Alanine	75	565	195	1 215
Phénylalanine	0	335	920	0
Asparagine	0	0	195	150
Aspartate	300	225	0	770
Leucine	0	150	630	526
Isoleucine	0	675	435	770
Valine	0	375	195	1 275
Tryptophane	415	115	525	525
Histidine	185	0	0	0
Lysine	0	150	294	435
Glycine	300	0	195	1 800
Proline	0	0	390	1 310

Le mélange d'incubation contient dans le volume final de 1 ml : nucléotide, 2 μmoles; acide aminé, 6 μmoles; $MgSO_4$, 4 μmoles; tampon tris pH 8, 100 μmoles; KCl, 100 μmoles; KF, 5 μmoles; 10 μg de DNA et 20 μg de RNA; enzyme, 75 μg de protéine (éluat du gel pH 5,95). 1 h d'incubation à 30° C.

La déphosphorylation des nucléoside-triphosphates en nucléoside-diphosphates et orthophosphate (réaction de Beljanski) par l'éluat pH 5,95 a été mesurée avec les 18 différents acides aminés et deux amides et chacun des quatre nucléoside-triphosphates. Le tableau I montre que l'activité déphosphorylante envers chaque nucléotide est nulle pour certains acides aminés. Il est intéressant de noter que la majorité d'acides aminés catalysent la déphosphorylation de plusieurs nucléotides à la fois, sauf en ce qui concerne l'histidine qui déphosphoryle uniquement l'ATP, et l'arginine uniquement le GTP.

Parallèlement à cette étude nous avons mesuré la libération globale de l'orthophosphate à partir des quatre nucléotides en présence des acides aminés. Cette activité est fortement augmentée par le DNA (acide désoxyribonucléique), le RNA (acide ribonucléique) et par la polynucléotide phosphorylase (tableau II).

TABLEAU II.

Addition.	mμ moles de méthionine incorporée/mg de protéine. 30 mn.	60 mn.	120 mn.	mμ P_i libéré /120 mn.
	o,1	o,1	o,1	o
4 ribonucléoside-triphosphates.........	o,3	o,45	o,5	2,000
4 riboside-triphosphates + RNA de P_1...	o,3	o,55	1,2	2,200
4 riboside-triphosphates + DNA de P_1...	o,4	1,0	2,5	2,660
4 riboside-triphosphates + polynucléotide-phosphorylase.....	o,45	o,6	o,6	2,580
4 riboside-triphosphates + DNA de P_1 + polynucléotide-phosphorylase.....	1,40	2,2	7,0	3,160
4 riboside-triphosphates + RNA de P_1 + polynucléotide-phosphorylase.....	1,40	1,7	3,8	3,100
4 riboside-triphosphates + DNA, RNA + polynucléotide-phosphorylase.....	1,54	1,7	5,4	3,300

Le mélange d'incubation contient par millilitre : chaque nucléoside triphosphate, o,435 μmole; tris pH 7,3, 100 μmoles; KCl, 100 μmoles; $MgSO_4$, 2 μmoles; $MnCl_2$, 3 μmoles; DNA de P_1, 100 μg; RNA de P_1, 200 μg; polynucléotide-phosphorylase (éluat du gel pH 5,5), 60 μg; enzyme (éluat du gel pH 5,95), 60 μg; 35-S-méthionine, 230 mμM/l (12 μC); AA, o,4 ml de solution équilibrée.

Incorporation des acides aminés. — L'incorporation est présentement définie par la précipitabilité à l'acide trichloracétique et par la non-extractabilité par l'acide trichloracétique chaud ou l'hydroxylamine 1 M. Le rôle du DNA ressort davantage en présence de la polynucléotide phosphorylase. Quant au RNA, il est extrêmement intéressant de souligner que les fractions particulées étudiées précédemment n'étaient pas stimulées par le RNA, vu qu'elles en renfermaient toutes une quantité appréciable. Le mécanisme de la stimulation par le RNA et le DNA peut être envisagé au moins par ces deux hypothèses : *a.* comme facteur d'alongement ou polymérisation des chaînes peptidiques et *b.* comme « primer » dans la synthèse des polynucléotides fonctionnels. Le parallélisme entre les deux activités, l'incorporation des acides aminés et la déphosphorylation des nucléotides, pourrait signifier que le système enzymatique qui incorpore les acides aminés, que nous avons appelé précédemment aminoacide polymérase, et le système qui catalyse la déphosphorylation des nucléotides en présence des acides aminés seraient identiques.

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) B. NISMAN et H. FUKUHARA, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1725.

(2) B. NISMAN et H. FUKUHARA, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2240.

(3) B. NISMAN et H. FUKUHARA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 410.

(4) B. NISMAN et H. FUKUHARA, *Informal meeting on cytoplasmic particles and protein synthesis*, Reading, 1960.

(5) B. NISMAN, H. FUKUHARA et M. L. HIRSCH, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 602.

(6) M. BELJANSKI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 624.

MICROBIOLOGIE. — *Nouvelles données sur le rôle de la toxine soluble thermostable produite par* Bacillus thuringiensis *Berliner.* Note de M. **Albertus Burgerjon** et Mlle **Huguette de Barjac**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude comparative du pouvoir insectictide de différentes bactéries du groupe *Bacillus cereus* (Frankland et Frankland) nous a permis de déceler qu'une toxine, semblant distincte du complexe spores-cristaux, peut être libérée dans le milieu nutritif et jouer un rôle pathogène, par ingestion libre, chez l'Insecte.

E. Mc Connell et A. G. Richards (1) avaient mis en évidence la production par *Bacillus thuringiensis* Berliner d'une toxine thermostable, mais ils conclurent que cette dernière n'agissait que par injection.

Nous pensons avoir affaire à la même toxine, puisque, conformément à ce que démontrèrent Mc Connell et Richards, celle-ci se caractérise par sa thermostabilité (à 120° C, 15 mn) et son élaboration précoce, avant la sporulation et la formation des cristaux. L'action insecticide de cette toxine est lente et nécessite de fortes doses de filtrat de culture. De plus, d'après nos résultats actuels, elle n'est pas totalement dialysable.

Toutes nos expériences sont faites par ingestion libre sur un certain nombre d'insectes. Ces expériences révèlent, avant tout, que la toxine en question serait moins spécifique que le complexe spores-cristaux. Vis-à-vis des insectes sensibles au complexe cité (par exemple : les chenilles de *Pieris brassicæ* L.), il faut employer des quantités très fortes de filtrat (de l'ordre de 50 fois le volume correspondant à une suspension aqueuse de spores-cristaux) pour obtenir une même toxicité. Ces quantités de filtrat sont cependant toxiques pour toutes les espèces d'insectes éprouvées, y compris celles qui s'avèrent insensibles à de mêmes volumes du complexe spores-cristaux.

En effet, les insectes éprouvés au stade larvaire peuvent être classés en trois groupes, d'après leur sensibilité au complexe spores-cristaux :

1° Insectes très sensibles (*Bombyx mori* L., *Pieris brassicæ* L., *Malacosoma neustria* L.);

2° Insectes moins sensibles (*Mamestra brassicæ* L., *Polia oleracea* L., *Lymantria dispar* L., *Pristiphora pallipes* Lep.);

3° Insectes encore moins sensibles (*Euxoa segetum* Schiff., *Lycophotia saucia* Hb., *Leptinotarsa decemlineata* Say.).

Or la sensibilité de ces trois groupes à la toxine présente dans le filtrat est très comparable.

Ce sont les chenilles de *Mamestra brassicæ* et de *Polia oleracea* (groupe 2) qui se prêtent le mieux à l'étude comparative de toxicité des spores-cristaux et du surnageant. Cette étude nous a montré que seul *B. thurin-*

giensis Berliner var. *thuringiensis* émet une quantité notable et constante de toxine soluble thermostable. Les autres souches éprouvées n'en forment pas, ou si elles le font, c'est en quantité négligeable dans nos conditions actuelles d'expérience. Ces souches sont :

Bacillus thuringiensis var. Sotto (²);
Bacillus thyringiensis var. Anduze (²);
Bacillus entomocidus var. *Entomocidus* (²);
Bacillus entomocidus var. *Subtoxicus* (²);
Bacillus finitimus;
Bacillus Dendrolimus Talalaev (U. R. S. S.);
Bacillus cereus (2 souches);
Bacillus laterosporus (2 souches).

Par la méthode de l'ingestion libre employée lors de nos tests (³), (⁴), on distingue facilement le processus toxique propre au filtrat de celui revenant au complexe spores-cristaux. En résumé, les tests consistent à mettre en contact, pendant 48 h, les chenilles en expérience avec des feuilles traitées, soit par une suspension aqueuse de spores-cristaux, soit par le filtrat stérile de la même culture. On constate très tôt une forte réduction dans l'alimentation des chenilles nourries sur les feuilles traitées par le complexe spores-cristaux, contrairement à ce qui se passe pour le chenilles nourries sur feuillage traité par le filtrat. A ce stade, il n'y a pas encore de mortalité, dans aucun lot.

Après ce laps de temps de 48 h, toutes les chenilles sont mises sur du feuillage non traité. Très rapidement, chez les chenilles traitées par le culot (contenant les spores-cristaux), on décèle une certaine mortalité. Plus tard, une mortalité analogue se déclenche chez les chenilles traitées par le filtrat (contenant la toxine thermostable), mais le taux final de mortalité est supérieur à celui du premier lot.

Chez les chenilles traitées par la culture totale (contenant les spores-cristaux et la toxine soluble thermostable), il y a, à la fois, un arrêt quasi complet de l'alimentation et une mortalité élevée. Cette dernière est égale ou supérieure à celle obtenue avec la toxine soluble (filtrat); elle est toujours supérieure à celle obtenue avec les spores-cristaux (culot de centrifugation). Cependant, l'arrêt brutal de consommation empêche l'absorption d'une quantité de toxine comparable à celle ingérée dans le cas de l'emploi du filtrat seul. L'hypothèse d'une certaine synergie se trouve ainsi posée.

(¹) E. Mc Connell et A. G. Richards, *Canad. J. Microbiology*, 5, 1959, p. 161-168.
(²) A. M. Heimpel et T. A. Angus, *Canad. J. Microbiology*, 4, 1958, p. 531-541.
(³) A. Burgerjon, *Ann. Epiphyties*, 4, 1956, p. 677-686.
(⁴) A. Burgeron, *Entomophaga*, 2, 1957, p. 129-135.

(*I. N. R. A., Laboratoire de Lutte Biologique de la Minière et Institut Pasteur, Paris.*)

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 17 AOUT 1960.

PRÉSIDENCE DE M. GABRIEL BERTRAND.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu à Flogny (Yonne), le 11 août, de M. **CHARLES LAUBRY** et celui de M. **PIERRE CHEVENARD**, à Fontenay-aux-Roses, le 15 août. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

Les allocutions nécrologiques d'usage seront lues en l'une des prochaines séances.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie est informée de la constitution d'une **ACADÉMIE INTERNATIONALE DE MÉDECINE AÉRONAUTIQUE** à Bruxelles.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Oléagineux. Les Oléagineux dans la Zone franc.*

2° *David Hosack's herbarium and its Linnean specimens*, par CHRISTINE CHAPMAN ROBBINS.

3° United Kingdom Atomic Energy Authority. *Atom* 1960.

4° Academia Republicii populare Romîne. *Lucrarile celui de al IV-lea Congres al Matematicienilor Romîni.*

5° Id. EDMOND NICOLAU. *Propagarea undelor electromagnetice.* Vol. I : *Proprietățile generale ale undelor electromagnetice.*

6° Id. M. GRUMĂZESCU. *Măsuratori acustice în construcții.*

7° Id. N. WEGENER. *Elemente de proiectare acustică în construcții.*

8° Id. Biblioteca Științelor tehnice. C. I. PENESCU. *Automatica și telemecanica sistemelor energetice.* Vol. II.

9° Id. Institutul de Matematici. Gr. C. Moisil. *Funcționarea în mai mulți timpi a schemelor cu relee ideale.*

10° United Arab Republic Science Council. *Survey of the main trends of scientific research and the dissemination of scientific knowledge in U. A. R.* Report presented to the Economic and Social Council of the United Nations (Thirtieth Session, July 1960).

11° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. *Journal strukturnoï khimii,* Tome I, n° 1.

12° Id. Section Sibérienne. *Sibirskiï matematitcheskiï Journal,* Tome I, n° 1.

13° Académie Polonaise des sciences. *Acta medica Polona,* Vol. I, fasc. 1 et 2.

DÉSIGNATIONS.

M. **Jean Lecomte** est désigné pour représenter l'Académie à la 48e session de l'**Indian Science Congress**, qui aura lieu à Roorkee, du 3 au 9 janvier 1961.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Transformations associées à l'équation de la chaleur.* Note (*) de M. **David V. Widder**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

1. Le but de cette Note est de montrer qu'il existe des liens étroits entre certaines transformations bien connues qui sont associées à l'équation de la chaleur

$$u_t = u_{xx}. \tag{1}$$

Posons

$$k(x, t) = (4\pi t)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4t}\right) \qquad (t > 0),$$
$$h_y(x, t) = (2\pi)^{-1} \exp(ixy - ty^2).$$

La première fonction est l'intégrale fondamentale de (1); la seconde est également une intégrale de (1) pour chaque valeur du paramètre y. Les transformations considérées ici sont les suivantes :

$$P_t f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} k(x-y, t) f(y)\, dy, \tag{2}$$

$$F_t f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} h_y(x, t) f(y)\, dy, \tag{3}$$

$$A\, u(x, t) = k(x, t)\, u\left(\frac{x}{t}, -\frac{1}{t}\right). \tag{4}$$

P_t est connue sous le nom de transformée de Poisson ou de Gauss-Weierstrass; F_t est évidemment une transformée de Fourier; A pourrait s'appeler la transformée d'Appell ([1]). Chacune donne naissance à une intégrale de (1) dans un domaine fonctionnel convenable. On sait que $P_t f$ et $F_t f$ donnent la solution du problème de Cauchy, les valeurs initiales étant $f(x)$ ou la transformée de Fourier de $f(x)$, respectivement. Si $u(x, t)$ est une intégrale de (1) pour $-a < t < -b < 0$, alors Au est aussi une intégrale pour $a^{-1} < t < b^{-1}$. A titre d'exemple nous avons

$$P_t x^n = v_n(x, t) = n! \sum_{k=0}^{\left[\frac{n}{2}\right]} \frac{x^{n-2k}}{(n-2k)!} \frac{t^k}{k!}, \tag{5}$$

$$F_t \exp(ax^2) = k(x, t-a) \qquad (t > a), \tag{6}$$

$$A\, P_t x^n = w_n(x, t) = k(x, t)\, t^{-n} v_n(x, -t) \qquad (t > 0), \tag{7}$$

$$A\, k(x, t+a) = (4\pi a)^{-\frac{1}{2}} k(x, t - a^{1-}) \qquad (t > a^{-1}). \tag{8}$$

2. Pour faciliter l'énoncé de nos résultats nous introduirons les notations suivantes : nous dirons que $u(x, t) \in \mathrm{H}$ dans une bande $a < t < b$ si $u(x, t)$ est une intégrale de (1) ayant des dérivées du second ordre continues; $u(x, t) \in \mathrm{H}^\star$ dans $a < t < b$ si, en outre, $u(x, t)$ jouit de la propriété de Huygens :

$$u(x, t) = \mathrm{P}_{t-t'}\, u(x, t')$$

pour chaque paire (t, t') telle que $a < t' < t < b$. On sait que $\mathrm{H}^\star \not\equiv \mathrm{H}$. Par exemple, la fonction $k(x, t+i) \in \mathrm{H}$ pour $-\infty < t < \infty$; $k(x, t+i) \notin \mathrm{H}^\star$ pour $-1 < t < b$, $b > 1$. [*Voir* ([4]), p. 242]. Nous dirons que $f(x) \in (2, \sigma)$ si

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$$

$$\text{(9)} \qquad \limsup |a_n|^{\frac{2}{n}}\, n \leqq 2e\sigma;$$

c'est-à-dire que $f(x)$ est fonction entière d'ordre $\leqq 2$ et de type $\leqq \sigma$.

3. Théorème I. — *Si* $f(x) \in \mathrm{L}(-\infty, \infty)$, *alors* $\mathrm{P}_t f \in \mathrm{H}^\star$ *pour* $0 < t < \infty$ *et* $\mathrm{P}_t f = \mathrm{F}_t \varphi$, *où*

$$\varphi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ixy} f(y)\, dy.$$

On démontre aisément ce résultat en utilisant la formule (6).

Théorème II. — *Si* $u(x, t) \in \mathrm{H}^\star$ *pour* $a < t < b$ *et si* $a < t_0 < b$, *alors*

$$\mathrm{F}_t u(-2ix, t_0) = \mathrm{A}\, u(x, t + t_0) \qquad (t > \sigma^{-1})$$

et

$$u(-2ix, t_0) \in (2, \sigma^{-1}), \qquad \text{où} \qquad \sigma = \min(t_0 - a, b - t_0).$$

Bien que ce résultat puisse s'établir sans utiliser de séries infinies, nous allons en donner une démonstration qui s'appuie sur les résultats de notre Mémoire ([4]). Par un changement de variable on peut supposer que $a = -\sigma$, $b = \sigma$, $t_0 = 0$. En vertu de ([4]), theoreme 11.1, on sait que

$$\text{(10)} \qquad u(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n v_n(x, t) \qquad (|t| < \sigma),$$

d'où, en appliquant la transformation A,

$$\text{(11)} \qquad \mathrm{A}\, u(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n w_n(x, t) \qquad (t > \sigma^{-1}).$$

Or, l'équation (11) est caractéristique des fonctions $\mathrm{A}\, u(x, t)$ qui peuvent se représenter comme $\mathrm{F}_t \varphi$ (*voir* ([4]), theoreme 12.1). En effet,

$$\varphi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n x^n = \sum_{n=0}^{\infty} (-2i)^n a_n x^n.$$

Puisque $v_n(x, 0) = x^n$, on trouve de suite que $\varphi(x) = u(-2ix, 0)$, ce qu'on voulait démontrer. En conséquence de la formule pour la bande $|t| < \tau$

de convergence de (10),

$$\limsup |a_n|^{\frac{2}{n}} n = \frac{e}{2\tau}, \tag{12}$$

[*voir* ([4]), form. (5.5)] ou la formule équivalente (13) de J. Kampé de Fériet ([3]), on trouve, puisque $\tau \geqq \sigma$, que

$$\limsup |b_n|^{\frac{2}{n}} n \leqq \frac{2e}{\sigma}.$$

Or, cette inégalité jointe à (9) montre que $\varphi \in (2, \sigma)$.

Théorème III. — *Si* $u(x, t) \in H^\star$ *pour* $a < t < b$, *et si* $a < t_0 < b$, *alors*

$$u(-2x, t_0) = e^{-tx^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-xy} A\, u(y, t + t_0)\, dy \qquad (t > \sigma^{-1}),$$

où $\sigma = \min(t_0 - a,\ b - t_0)$.

C'est-à-dire que, sous l'hypothèse $H^\star$, sur toute droite $t = t_0$, la fonction se laisse représenter au moyen de la transformée de Laplace de sa transformée d'Appell. Nous n'en donnons pas la démonstration.

Il est intéressant de vérifier ces résultats pour l'exemple spécial (8). Pour le théorème I :

$$f(x) = k(x, a) \in L \qquad \text{et} \qquad k(x, t + a) = P_t\, k(x, a) = F_t \exp(-ax^2),$$

$$\exp(-ax^2) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixy} k(y, a)\, dy.$$

Cette dernière formule est bien connue et se déduit facilement de (6). Quant au théorème II :

$$u(-2ix, 0) = (4\pi a)^{-1} \exp\left(\frac{x^2}{a}\right)$$

et en utilisant (6), on trouve

$$F_t\, u(-2ix, 0) = (4\pi a)^{-\frac{1}{2}} k(x, t - a^{-1}) \qquad (t > a^{-1}),$$

comme l'exigeait le théorème. Enfin, au moyen de la transformée de Laplace,

$$e^{tx^2} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-xy} k(y, t)\, dy \qquad (t > 0),$$

on vérifie aussi le théorème III.

Si l'on ajoute à l'hypothèse des théorèmes II et III (avec $a = -\sigma$, $b = \sigma$) que $u \notin H^\star$ dans une bande plus large, on constate que la classe considérée est précisément la classe $\mathcal{F}_\tau$ de J. Kampé de Fériet ([3]); dans ce cas, la formule (12), appliquée à la série (10), donne $\sigma = \tau$.

(*) Séance du 8 août 1960.

([1]) P. Appell, *J. Math. pures et appl.*, 8, 1892, p. 187-216.

([2]) P. C. Rosenbloom et D. V. Widder, *Notices Amer. Math. Soc.*, 6, 1958, p. 350.

([3]) J. Kampé de Fériet, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 883.

([4]) P. C. Rosenbloom et D. V. Widder, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 92, 1959, p. 220-266.

MAGNÉTOAÉRODYNAMIQUE. — *Sur la vraie nature des phénomènes lumineux observés dans les tubes de choc à soufflage magnétique.* Note (*) de M. **Michel Cloupeau**, transmise par M. Joseph Pérès.

Diverses recherches ont été effectuées durant ces dernières années sur les tubes de choc à soufflage magnétique ([1]), ([2]).

A notre connaissance, tous les travaux publiés jusqu'ici sur ces tubes supposent implicitement que le gaz ionisé par la décharge ne s'étend pas au-delà de quelques centimètres de la région d'étincelle; en effet, la luminosité observée dans le tube de choc est toujours attribuée à l'ionisation du gaz par l'effet thermique de l'onde de choc, et l'on utilise donc la théorie des ondes de choc planes de grandes célérités, soit pour comparer les résultats des mesures expérimentales aux valeurs théoriques, soit pour calculer l'état du gaz derrière l'onde de choc à partir de la mesure expérimentale du nombre de Mach.

Nos observations concernant des décharges de faible énergie dans des tubes à éclairs de petites dimensions ([3]) nous ont cependant amené à douter de la validité de cette interprétation. Nous avons alors entrepris l'étude d'un tube de choc à soufflage magnétique du type représenté figure 1 *a*. Les premières études au miroir tournant de la propagation de l'onde de choc incidente et de sa réflexion sur le disque P, ont été faites pour des décharges dans l'air ([4]), puis dans l'argon et l'hydrogène, dans les conditions expérimentales suivantes : $p = 0{,}1$ à 5 mm de Hg; $C = 1\,\mu F$; $V = 10$ à 25 kV; $f = 300$ kc.

Pour les tensions les plus élevées et les pressions les plus basses, le front de l'onde de choc et le front de la zone lumineuse sont confondus, et l'émission de lumière est plus intense derrière l'onde réfléchie que derrière l'onde incidente. Lorsqu'on augmente la pression initiale, ou qu'on diminue la tension, on observe les phénomènes indiqués sur la figure 1 *b* : le front de l'onde de choc incidente (o. c. i.) se détache de la zone (A) fortement lumineuse; sa position est révélée, au moment où il atteint la paroi P, par l'émission de lumière derrière l'onde réfléchie (zone B). Ces observations, tout à fait semblables à celles des autres auteurs, sembleraient pouvoir être interprétées suivant la théorie classique des ondes de choc de grandes célérités.

Nous avons cependant constaté que lorsqu'on augmente suffisamment *p*, l'émission lumineuse au voisinage du disque P après la réflexion de l'onde de choc (zone B) devient nettement plus faible que l'émission de la zone très lumineuse qui suit de près le front de l'onde incidente. Cette observation est incompatible avec l'interprétation habituelle des phénomènes

lumineux puisque la théorie indique que la température et la densité du gaz (et, par conséquent, l'émission lumineuse) sont plus grandes derrière l'onde réfléchie que derrière l'onde incidente.

On peut toutefois opposer à cette affirmation un argument ([3]) concernant

FIG. 1

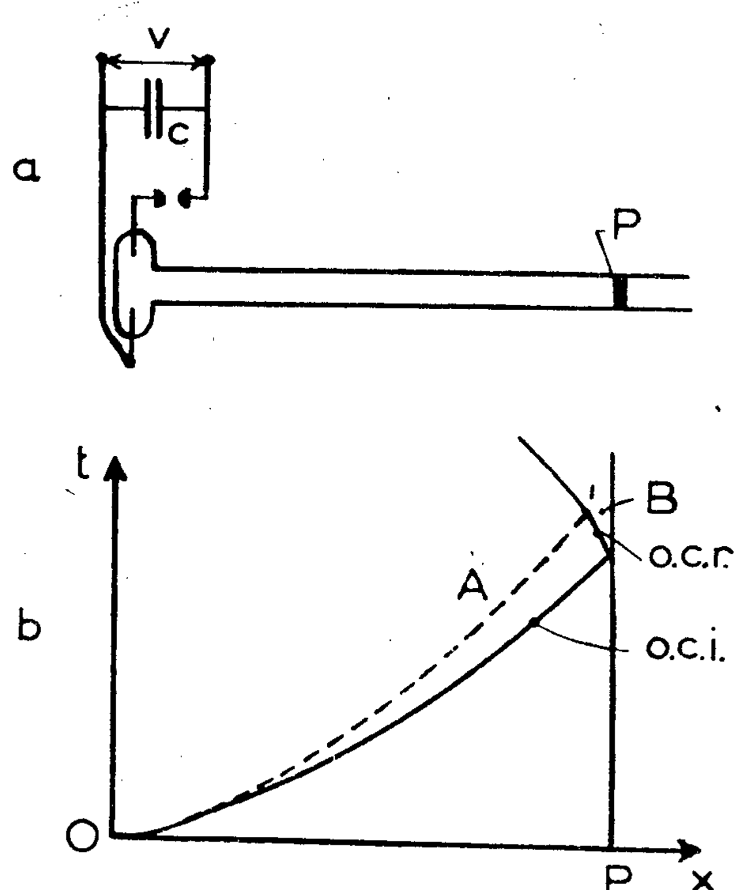
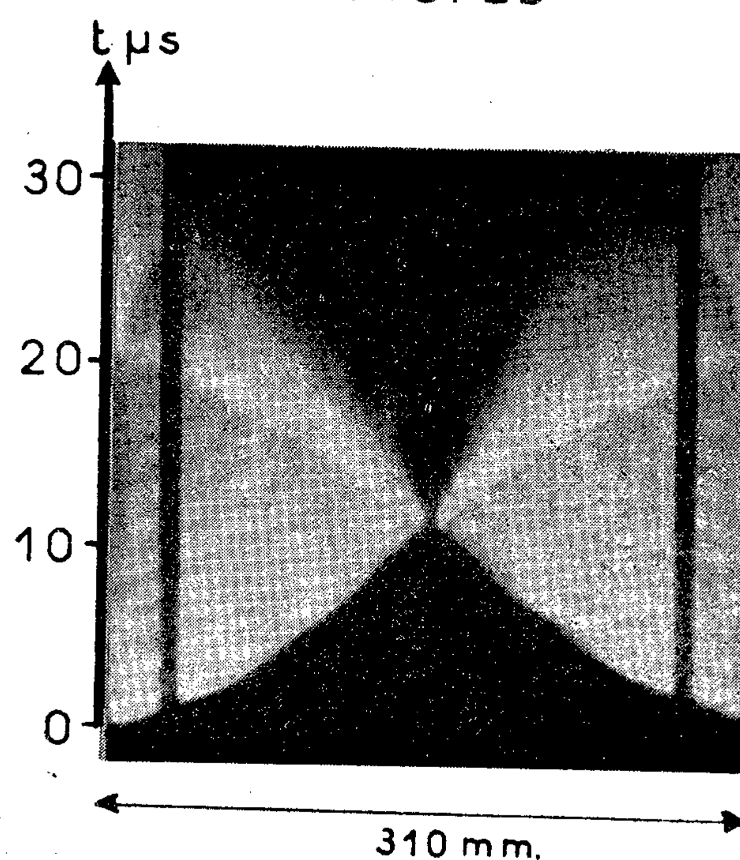


FIG. 2b



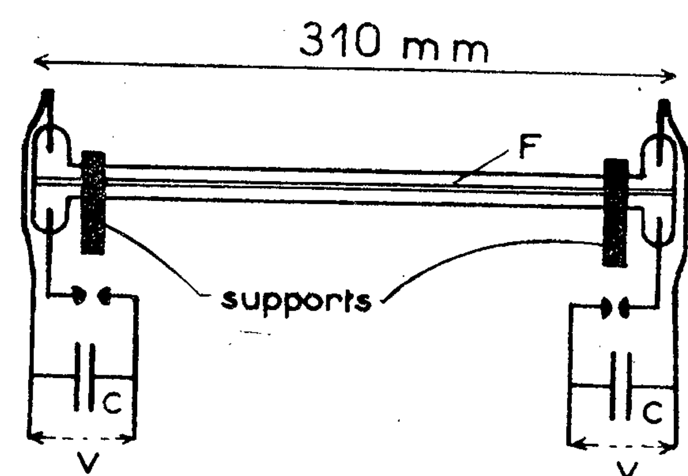


FIG. 2a

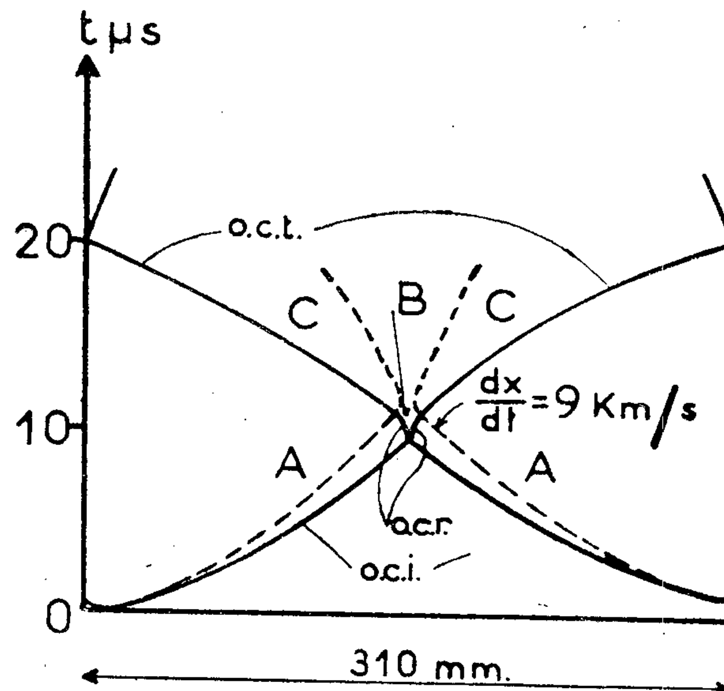


FIG. 2c

l'effet perturbateur de la paroi P sur la préexcitation photonique ([5]) ou électrique ([3]) du gaz en avant du front de l'onde de choc. Cet éventuel effet de paroi disparaît si l'on fait réfléchir l'onde de choc sur une autre onde de choc de même force se propageant en sens inverse. C'est pourquoi nous avons effectué une série d'expériences avec le tube en H de la figure 2 *a*.

La photographie de la figure 2 *b* représente l'évolution des phénomènes lumineux le long de la fente F de la figure 2 *a*, dans les conditions suivantes : Gaz : hydrogène; $p = 9$ mm de Hg; C = 1 μF; V = 20 kV. La figure 2 *c* donne l'interprétation des phénomènes : Les fronts non lumineux des ondes incidentes se rencontrent vers le milieu du tube; les ondes réfléchies ne produisent qu'une émission de lumière tout à fait négligeable (zone B) jusqu'à leur arrivée dans les zones fortement lumineuses (A) où leur passage provoque une augmentation de l'émission (zones C), de sorte que leur trajet (o. c. t.) devient nettement visible.

On trouve donc au point de rencontre des ondes de choc une zone sombre, alors qu'on devrait trouver une zone fortement lumineuse. On doit en conclure que l'émission de lumière des zones A ne provient pas de l'effet thermique des ondes de choc; elle ne peut provenir que de l'ionisation intense produite par la décharge électrique.

Plusieurs processus peuvent être imaginés pour expliquer la propagation dans le tube de l'ionisation produite par l'étincelle : il est possible, par exemple, que les échanges de charges de proche en proche, et la pénétration dans le gaz neutre des particules chargées les plus rapides jouent un certain rôle; il est toutefois plus probable qu'on ait affaire à un jet de plasma, c'est-à-dire que le plasma directement produit par la décharge (et auquel des forces magnétiques impriment un mouvement dirigé suivant l'axe du tube de choc) s'éloigne beaucoup plus loin de l'espace de décharge qu'on ne le supposait jusqu'ici.

De nouvelles expériences sont en cours pour déterminer la nature exacte des phénomènes. Quoi qu'il en soit, il est dès maintenant possible d'indiquer la cause principale de la disparité qui existe actuellement entre les données théoriques et les résultats expérimentaux; le plasma très lumineux observé dans le tube n'est pas créé par le passage d'une onde de choc, c'est au contraire le mouvement de ce plasma qui entretient une onde de choc dont le front apparaît ou non détaché du plasma.

(*) Séance du 8 août 1960.

(1) *Proceedings of the 4th Conference on Ionization Phenomena in Gases*, edited by N. R. Nilsson, 1960, II, Part IV D.

(2) *Symposium on Magnetohydrodynamics*, edited by Landshoff, Stanford University Press, 1957; *Idem.*, 1958.

(3) M. Cloupeau, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 189-193.

(4) M. Cloupeau et A. Szaniawski, *J. Rech. C. N. R. S.*, 51 (sous presse).

(5) H. Petschek et S. Byron, *Ann. Physics*, 1, 1957, p. 270-315.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la représentation hydrodynamique de l'équation de Feymann et Gell-Mann.* Note de M. **Jean-Claude Aron**, présentée par M. Louis de Broglie.

M. Takabayasi [1] a établi une représentation hydrodynamique de l'équation de Dirac, éliminant les fonctions d'onde et ne comprenant que des grandeurs physiques.

Nous allons montrer qu'on peut obtenir, de même, une représentation hydrodynamique de l'équation de Feynman et Gell-Mann [2]; nous verrons que, à des termes correctifs près, elle concorde avec celle des équations de Pauli et Dirac.

L'équation s'écrit en l'absence de champ

$$(1)\qquad \Box\varphi - \frac{\varphi}{l_0^2} = 0 \qquad \left(l_0 = \frac{\hbar}{m_0 c}\right)$$

φ étant un spineur à deux composantes (φ_1, φ_2); le spin est défini par le tenseur antisymétrique

$$(2)\qquad \begin{cases} S_{yz} = \varphi_1^\star\varphi_2 + \varphi_2^\star\varphi_1, \\ S_{zx} = i(\varphi_1\varphi_2^\star - \varphi_2\varphi_1^\star), \\ S_{xy} = \varphi_1^\star\varphi_1 - \varphi_2^\star\varphi_2, \\ S_{xt} = iS_{yz}, \qquad S_{yt} = iS_{zx}, \qquad S_{zt} = iS_{xy}. \end{cases}$$

La densité invariante est $\rho = \varphi_1^\star\varphi_1 + \varphi_2^\star\varphi_2$, et l'on vérifie que

$$(3)\qquad S_{xy}^2 + S_{yz}^2 + S_{zx}^2 = \rho^2.$$

On prendra pour lagrangien :

$$\mathcal{L} = -\left(\frac{\partial\varphi_1^\star}{\partial x_\mu}\frac{\partial\varphi_1}{\partial x_\mu} + \frac{\partial\varphi_2^\star}{\partial x_\mu}\frac{\partial\varphi_2}{\partial x_\mu} + \frac{\varphi_1^\star\varphi_1 + \varphi_2^\star\varphi_2}{l_0^2}\right).$$

ce qui conduit à la densité de courant

$$(4)\qquad j_\mu = \frac{i\hbar}{2}\left(\varphi_1\frac{\partial\varphi_1^\star}{\partial\varphi_\mu} + \varphi_2\frac{\partial\varphi_2^\star}{\partial x_\mu} - \varphi_1^\star\frac{\partial\varphi_1}{\partial x_\mu} - \varphi_2^\star\frac{\partial\varphi_2}{\partial x_\mu}\right),$$

avec

$$(5)\qquad \frac{\partial j_\mu}{\partial x_\mu} = 0.$$

Calculant les $\varphi_a^\star\varphi_b$ $(a, b = 1, 2)$ en fonction de ρ et des S_{ij}, et dérivant par rapport à x_μ, on peut tirer les spineurs et leurs dérivées en fonction de φ_1 et $\partial\varphi_1/\partial x_\mu$; portant dans (4) on obtient

$$(6)\qquad \frac{1}{\varphi_1}\frac{\partial\varphi_1}{\partial x_\mu} - \frac{ij_\mu}{\rho} = \frac{1}{2u}\left(\frac{\partial u}{\partial x_\mu} + \frac{iv_\mu}{\rho}\right),$$

avec

$$u = \rho + S_{xy} \qquad \text{et} \qquad v_\mu = S_{zx}\frac{\partial}{\partial x_\mu}S_{yz} - S_{yz}\frac{\partial}{\partial x_\mu}S_{zx}.$$

Calculons de même $\partial\varphi_1/\partial x_\nu$ et égalons les dérivées secondes croisées, puis permutons circulairement et sommons. Posons $s_{ij} = (1/\rho)\, S_{ij}$ et

$$D_{\mu\nu} = \begin{vmatrix} s_{yz} & s_{zx} & s_{xy} \\ \partial_\mu s_{yz} & \partial_\mu s_{zx} & \partial_\mu s_{xy} \\ \partial_\nu s_{yz} & \partial_\nu s_{zx} & \partial_\nu s_{xy} \end{vmatrix} \qquad \left(\partial_\mu = \frac{\partial}{\partial x_\mu}\right).$$

Par (3) et ses dérivées en μ et ν, on trouve (si $D_z = D_{xy}, \ldots$)

$$\text{(7)} \qquad \overrightarrow{\mathrm{rot}}\left(\frac{\vec{j}}{\rho}\right) = \frac{\hbar}{2}\vec{D}$$

(peu différent de zéro, sauf en cas de variations spatiales très rapides du spin), relation identique à celle que vérifie l'impulsion $\vec{G}$ tirée de l'équation de Dirac.

Prenons la divergence des deux membres de (6), en utilisant (1) et (5). L'identification des parties imaginaires donne, en posant dans le système propre $s_{xy} = s_z, \ldots$,

$$\text{(8)} \qquad \frac{d\vec{s}}{dt} = -\frac{\hbar}{2m_0}\left[\Box\vec{s} + \left(\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\rho\ \overrightarrow{\mathrm{grad}}\right)\vec{s}\,\right]_\wedge \vec{s}$$

Si l'on peut négliger le terme complémentaire en $1/c^2$, on retrouve le mouvement du spin donné par l'équation de Pauli.

Identifions ensuite les parties réelles; en ajoutant à l'équation ainsi obtenue celle qui en résulte en conservant s_{yz} et changeant les signes de s_{xy} et s_{zx} (encore exacte car cette substitution définit le passage de φ_1 à φ_2), puis permutant circulairement les $s_{\mu\nu}$ et sommant, on trouve par (3) et ses dérivées

$$\text{(9)} \qquad \frac{j_\mu j_\mu}{\rho^2} = -m_0^2 c^2 + \hbar^2 \frac{\Box\sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}} - \frac{\hbar^2}{4}\sum_1^3 \left|\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, s_j\right|^2 - \frac{\hbar^2}{8c^2}\vec{s}\,\frac{\partial^2\vec{s}}{\partial t^2},$$

soit en prenant icj_4 pour l'énergie W et supposant tous les termes de (9) faibles devant $m_0^2\, c^2$

$$\text{(10)} \qquad W = \rho\left(m_0 c^2 - \frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{\Box\sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}} + \frac{\hbar^2}{8m_0}\sum_1^3\left|\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, s_j\right|^2 + \frac{\hbar^2}{16 m_0^2 c^2}\vec{s}\,\frac{\partial^2\vec{s}}{\partial t^2}\right).$$

C'est, au terme correctif près en $1/c^2$, l'énergie de l'équation de Pauli. Comme celle-ci est déduite de l'énergie de l'équation de Dirac [en supposant petit $\mathcal{A} = (l_0 c/2)\, \mathrm{div}\, \vec{s}$), on peut, en remontant la déduction, amener une grandeur $\mathcal{A}$ avec la même définition et obtenir, au terme correctif près, la même équation pour l'énergie. Mais ici, le spin n'étant pas un quadrivecteur, $\mathcal{A}$ n'est pas, de cette manière, défini d'une manière invariante. Toutefois, si l'on introduit un quadrivecteur $\Sigma_\mu = (i/c\rho)\, \varepsilon_{\nu\alpha\beta\mu} j_\nu\, S_{\alpha\beta}$, on

voit que dans le système propre, sa divergence d'espace temps ne diffère de div $\left(-ij_t \vec{s}\right)$ $\left[\text{avec } s_4 = (i/c)\, \vec{s}\,.\vec{j}\,\right]$ que de la quantité $\vec{s}\,\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{j}$, qui est en général, négligeable par (7). On définira alors les deux invariants Ω_1 et Ω_2, par

$$(11) \qquad \frac{\partial \Sigma_\nu}{\partial x_\nu} = -\, m_0 c \Omega_2, \qquad \text{puis} \quad \rho^2 = \Omega_1^2 + \Omega_2^2.$$

On a ainsi une équivalence totale avec l'équation de Dirac, qui pourrait cesser en cas de variations spatiales et temporelles très rapides des grandeurs locales [approximations dans relations (7) à (11)].

(1) TAKABAYASI, *Relativistic hydrodynamics of the Dirac matter*, Suppl. of the *Progress of theoretical physics*, n° 4, 1957.

(2) FEYNMAN et GELL-MANN, *Phys. Rev.*, 109, n° 1, 1958, p. 193.

ÉCHANGES THERMIQUES. — *Mécanisme de l'ébullition sous champ électrique.* Note (*) de MM. **Emmanuel Bonjour** et **Jacques Verdier**, transmise par M. Louis Néel.

L'observation de l'ébullition des liquides diélectriques en présence d'un champ électrique a conduit à une analyse des forces agissant sur les noyaux d'ébullition et sur les mouvements des bulles. On explique ainsi l'amélioration des échanges aux puissances thermiques élevées.

Dans des Notes précédentes [1], [2], nous avons déterminé les accroissements d'échanges thermiques obtenus dans les liquides diélectriques bouillants par application d'un champ électrique et proposé une formule de corrélation, établie à partir des forces d'électroconvection au sein du liquide. Celle-ci est applicable dans la seule zone de convection naturelle.

Nous avons pu depuis, mettre en évidence qu'il s'exerçait, à l'ébullition proprement dite, *une action électromécanique* sur les bulles, du fait de la différence de constante diélectrique entre la phase gazeuse et la phase liquide.

Cette force, pour une bulle sphérique de volume v, s'écrit [3]

$$F_e = \frac{3}{2} v \varepsilon_0 \varepsilon_l \left(\frac{\varepsilon_g - \varepsilon_l}{\varepsilon_g + 2\varepsilon_l} \right) \operatorname{grad}(E^2),$$

où E est la grandeur du champ électrique et ε_0, ε_l, ε_g sont respectivement les constantes diélectriques absolues du vide et relatives du liquide et du gaz.

Pour un fil de rayon r_0 à la surface duquel le champ est E_0, on a en prenant $\varepsilon_l = \varepsilon$ et $\varepsilon_g \# 1$,

$$F_e = 3 v \varepsilon_0 \varepsilon_l \left(\frac{\varepsilon - 1}{1 + 2\varepsilon} \right) . \frac{E_0^2 r_0^2}{r^3}.$$

Cette force est radiale, centrifuge et décroît rapidement. La force due à la poussée verticale sur les bulles est constante et dirigée vers le haut : $F_g = v \rho g$, où g est l'accélération de la pesanteur et ρ la masse spécifique du liquide.

Des essais effectués dans le fréon 12 bouillant sous pression normale et dans un montage analogue à celui décrit antérieurement [1] confirment cette interprétation.

A la surface du fil chauffant (Ø = 0,2 mm), où $E_0 = 110$ kV/cm, le rapport des forces F_{e_0}/F_g est de l'ordre de 2.10^3 tandis qu'elles sont équivalentes à une distance voisine du millimètre.

Nous avons représenté (*fig.* 1) les lignes du champ de forces résultant (traits pointillés) qui s'exerce alors sur des bulles de volume unité ($v = 1$),

à partir des lignes équipotentielles (traits pleins) calculées suivant l'équation générale

$$P(r,\theta) = -\frac{F_{e_0} r_0^3}{2r^2} + \rho g r \sin\theta = C.$$

Les cotes des lignes équipotentielles sont les valeurs de la constante C [C = — 1000 (M. K. S. A.) à la surface du fil].

Les bulles suivent des trajectoires régies par ce champ de forces : au voisinage immédiat du fil, la force de répulsion radiale est prépondérante

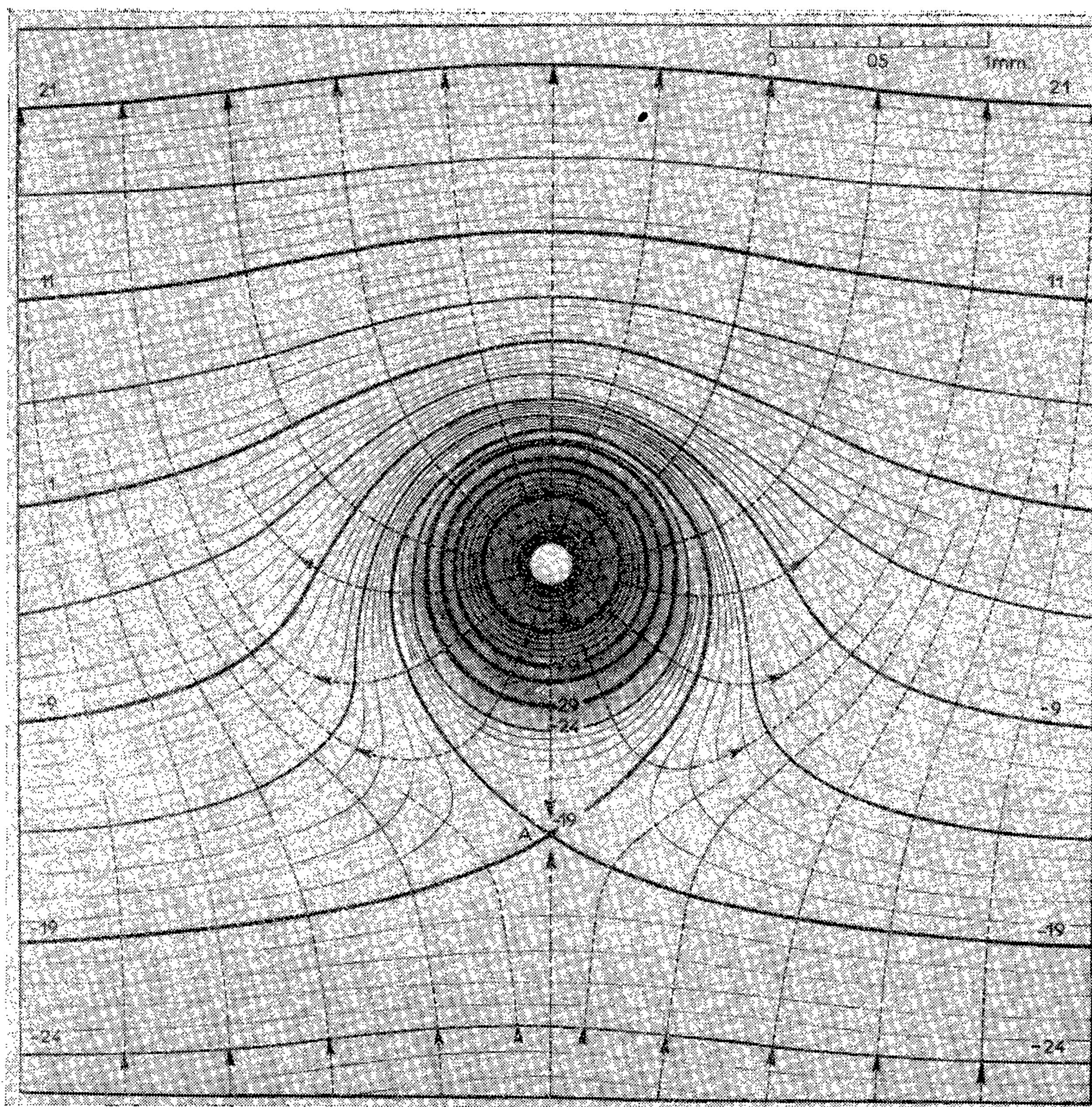


Fig. 1.

et, tout autour du fil, les bulles sont fortement accélérées; près du point A se trouve une zone de forces nulles. On doit donc s'attendre dans le premier cas à ne voir, au lieu de bulles, qu'une traînée due à leur mouvement rapide pendant la pose photographique, alors que dans le second, des bulles, d'abord entraînées vers le bas par le champ jusqu'au voisinage de A, y sont ralenties et doivent apparaître rondes ou peu déformées. La même quasi-immobilité se produit évidemment au voisinage de l'électrode supérieure et légèrement en dessous, là où force ascensionnelle et répulsion électrique se compensent.

On note effectivement sur la photo 2 un nombre considérable de bulles nettement *au-dessous* du fil chauffant, particulièrement remarquable si l'on

compare à la photo 1 prise sans champ. Le deuxième chapelet de bulles est à environ 3 mm au-dessous de l'électrode supérieure.

Aux puissances thermiques plus élevées on passe à l'ébullition en film. Le champ provoque alors une destruction du film (photo 3, électrode coupée à mi-longueur).

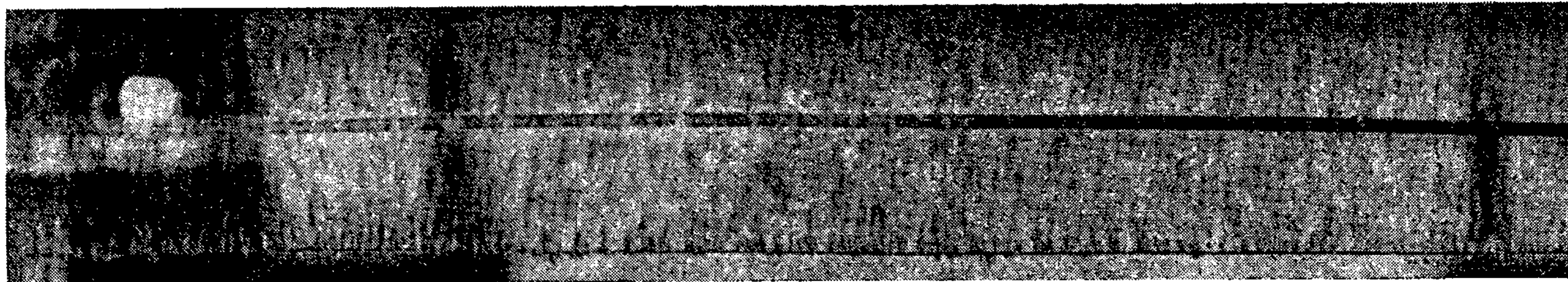


Photo 1. — Fréon bouillant. Ébullition nucléaire, $E_0 = 0$.

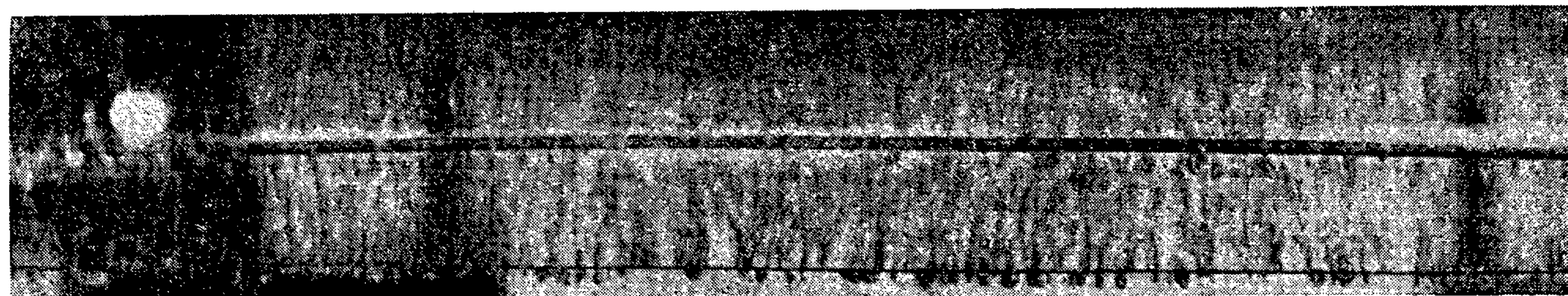


Photo 2. — Fréon bouillant. Ébullition nucléaire, $E_0 = 110$ kV/cm.

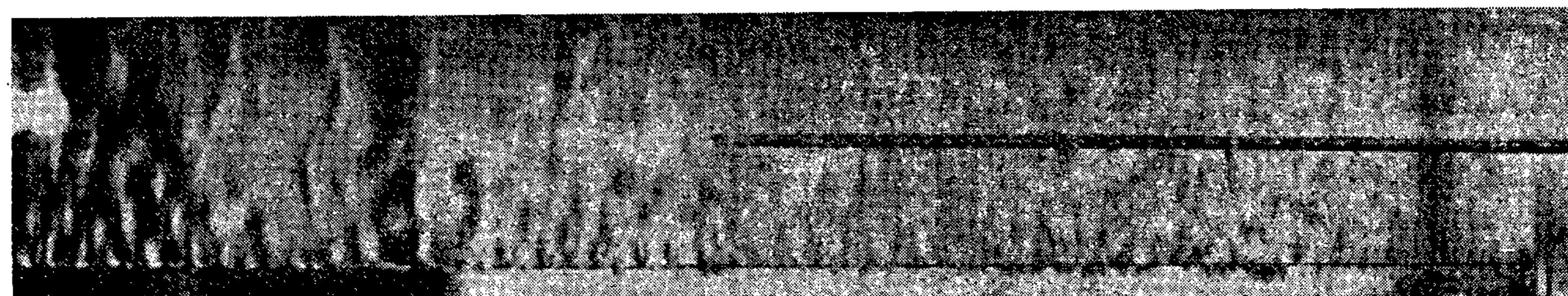


Photo 3. — Fréon bouillant.
A gauche, zone film, $E_0 = 0$; *à droite*, ébullition nucléaire, $E_0 = 110$ kV/cm.

Sur la partie gauche non perturbée, de larges traînées s'échappent du film, cependant qu'à droite, où $E_0 = 110$ kV/cm, s'établit l'ébullition nucléaire avec les caractéristiques déjà vues sur la photo 2, mais l'ascension des bulles est plus violente.

En définitive, l'action électromécanique joue donc bien un rôle dominant par rapport aux forces d'électroconvection dès que les échanges s'accroissent. Nous avons même vérifié par la mesure des coefficients d'échanges la disparition totale du film (suppression de la caléfaction) dans le cas [1] des liquides à fort pouvoir diélectrique.

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) L. Bochirol, E. Bonjour et L. Weil, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 76.
(2) E. Bonjour et J. Verdier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 998.
(3) H. A. Pohl, *J. Appl. Phys.*, 29, n° 8, 1958, p. 1182.

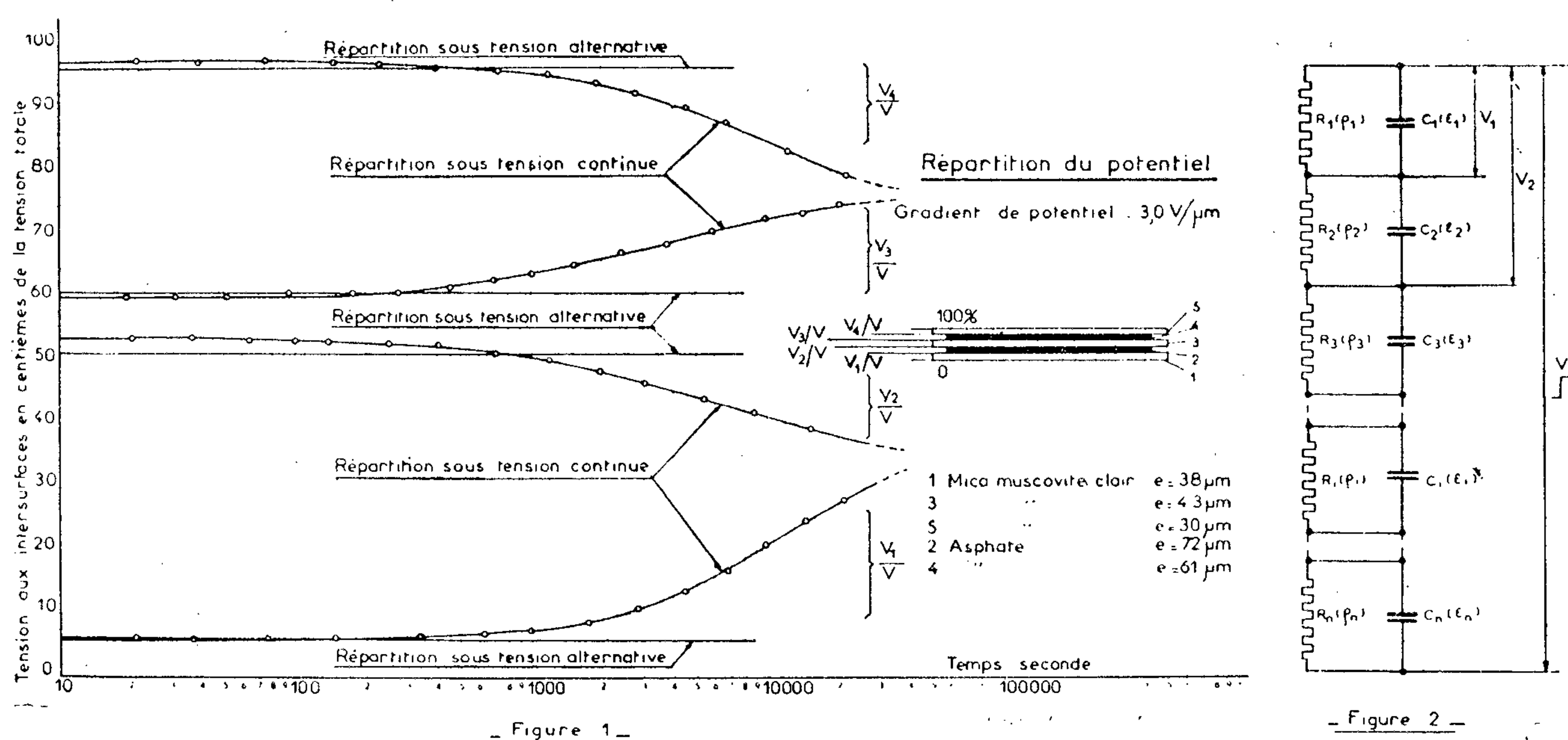
(Laboratoire de Physico-Chimie et Basses Températures du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble.)

ÉLECTRICITÉ. — *Généralisation de la théorie de Maxwell-Wagner appliquée à la répartition des contraintes électriques dans un isolant composite.* Note (*) de MM. **Bui Ai**, **Robert Lacoste** et **Gérard Leroy**, transmise par M. Charles Camichel.

Le schéma de Maxwell généralisé rend compte des phénomènes de répartition de tensions au sein d'un isolant lamellaire composé de couches alternées de deux constituants homogènes.

Dans une précédente Note [1] deux d'entre nous avaient exposé les résultats de l'étude théorique et expérimentale de la répartition des contraintes électriques dans une cellule élémentaire à deux constituants : les éprouvettes d'essais comprenaient deux couches d'isolant, représentant très schématiquement l'isolation lamellaire d'une barre d'alternateur.

Pour préciser notre connaissance des potentiels aux intersurfaces d'un matériau composite, nous avons été conduits à serrer de plus près la réalité



— Figure 1 —

— Figure 2 —

en renouvelant nos expériences sur des cellules à couches multiples. Ces nouvelles éprouvettes, munies de sondes d'argent évaporé, ont donc été soumises successivement à des champs continus et alternatifs de fréquence 50 Hz, la mesure des différentes tensions intermédiaires s'effectuant au moyen des montages en pont décrits dans la Note déjà citée. La figure 1 donne un exemple des résultats obtenus sur un échantillon à cinq couches alternées de mica muscovite clair et d'asphalte.

Ces résultats font apparaître des phénomènes tout à fait analogues à ceux précédemment observés sur les cellules simples, à savoir : d'une part, identité limitée à un certain temps — « durée de coïncidence » — des répartitions en continu et en alternatif; d'autre part, évolution lente de la répartition en continu vers un régime permanent très différent du régime initial.

C'est pourquoi, compte tenu de l'application satisfaisante du schéma de Maxwell aux éprouvettes simples, nous avons recherché une interprétation des phénomènes observés dans une extension de ce modèle aux cellules à couches multiples. Le circuit équivalent est alors celui de la figure 2 où les termes R_i et C_i représentent respectivement la résistance et la capacité de la $i^{\text{ième}}$ lamelle d'épaisseur e_i, ρ_i et ε_i, la résistivité et la permittivité du matériau qui la compose.

Si l'on désigne par V l'amplitude de l'échelon de tension appliqué à un échantillon de n couches, la différence de potentiel aux bornes des k premières s'écrit, sous forme symbolique :

$$(1)\qquad v_k(p) = \frac{V}{p}\,\frac{\displaystyle\sum_1^k \left[R_i \prod_1^{n(j\neq i)} (1 + R_j C_j p) \right]}{\displaystyle\sum_1^n \left[R_i \prod_1^{n(j\neq i)} (1 + R_j C_j p) \right]}.$$

L'original de cette fonction n'a pas une expression simple, mais, par application des correspondances aux limites, on obtient immédiatement les relations

$$(2)\qquad \frac{V_k^0}{V} = \frac{\displaystyle\sum_1^k \frac{e_i}{\varepsilon_i}}{\displaystyle\sum_1^n \frac{e_i}{\varepsilon_i}}$$

et

$$(3)\qquad \frac{V_k^\infty}{V} = \frac{\displaystyle\sum_1^k e_i\rho_i}{\displaystyle\sum_1^n e_i\rho_i}$$

donnant les valeurs des potentiels intermédiaires aux temps $t = 0$ et $t = \infty$.

Lorsqu'il n'y a que deux constituants en présence, comme dans le cas de nos expériences, on peut trouver l'original de la fonction (1)

$$(4)\qquad \frac{V_k}{V} = \frac{\rho_M \displaystyle\sum_1^k e_{iM} + \rho_L \sum_1^k e_{jL}}{\rho_M e_M + \rho_L e_L} + \left(\frac{\varepsilon_L \displaystyle\sum_1^k e_{iM} + \varepsilon_M \sum_1^k e_{jL}}{\varepsilon_L e_M + \varepsilon_M e_L} - \frac{\rho_M \displaystyle\sum_1^k e_{iM} + \rho_L \sum_1^k e_{jL}}{\rho_M e_M + \rho_L e_L} \right) e^{-\frac{\rho_M e_M + \rho_L e_L}{\rho_L \rho_M (\varepsilon_L e_M + \varepsilon_M e_L)} t}.$$

Dans cette expression, l'indice M affecte toutes les grandeurs relatives au mica et l'indice L, celles relatives au liant (asphalte); d'autre part,

$e_M = \sum_1^n e_{iM}$ (i impair) et $e_L = \sum_1^n e_{jL}$(j pair) représentent les épaisseurs totales des deux matériaux.

Les équations (2) et (3) deviennent alors

(5)
$$\frac{V_k^0}{V} = \frac{\sum_1^k \frac{e_{iM}}{\varepsilon_M} + \sum_1^k \frac{e_{jL}}{\varepsilon_L}}{\frac{e_M}{\varepsilon_M} + \frac{e_L}{\varepsilon_L}}$$

et

(6)
$$\frac{V_k^\infty}{V} = \frac{\rho_M \sum_1^k e_{iM} + \rho_L \sum_1^k e_{jL}}{\rho_M e_M + \rho_L e_L}.$$

Le tableau ci-dessous, relatif à l'exemple cité plus haut fait apparaître la bonne concordance existant entre résultats expérimentaux (*fig.* 1) et théoriques, ces derniers déduits des relations (5) et (6).

Intersurface.	*k*.	1.	2.	3.	4.
$\frac{V_k^0}{V}$	expérimental	6	53,9	60	98
	théorique	7,6	49,8	58,4	94,2
$\frac{V_k^\infty}{V}$	expérimental	~35	~35	~76	~76
	théorique	34,2	34,2	73	73

On voit donc que la généralisation du schéma de Maxwell donne une interprétation correcte des répartitions initiale et finale des contraintes au sein d'un isolant lamellaire à couches multiples, soumis à un échelon de tension.

Elle permet également de justifier l'ordre de grandeur de la durée de coïncidence, telle qu'elle apparaît par exemple sur la figure 1. On déduit en effet de la relation (4) que la constante de temps τ du régime transitoire est la même pour tous les potentiels des intersurfaces et demeure identique à celle de la cellule simple dont les deux couches auraient respectivement pour épaisseur la somme des épaisseurs de chacun des constituants. Dans le cas particulièrement important des isolants micacés où $\rho_M \gg \rho_L$ (mica muscovite clair)

$$\tau = \rho_L\left(\varepsilon_L + \varepsilon_M \frac{e_L}{e_M}\right).$$

Ainsi, ε_L et ε_M d'une part, e_L et e_M d'autre part, étant dans la pratique du même ordre de grandeur, la constante de temps et, par suite, la durée de coïncidence dépendent essentiellement de la résistivité du liant.

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) BUI AI, R. LACOSTE et J. LAGASSE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 340.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle de l'E.N.S.E.E.H., 4, boulevard Riquet, Toulouse.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur le comportement non linéaire d'un servomoteur à courant continu commandé par l'induit.* Note (*) de MM. **Michel Audibert** et **Yves Sevely**, transmise par M. Charles Camichel.

Utilisant la méthode des perturbations, les auteurs analysent quantitativement un comportement non linéaire d'un servomoteur à courant continu commandé par l'induit.

Si l'on trace les réponses harmoniques d'un asservissement de position en boucle fermée pour des amplitudes croissantes de la tension d'entrée V on sait que le maximum résonnant, s'il existe, ou la « fréquence à 3 dB », se déplace vers les basses fréquences. Ce phénomène essentiellement non linéaire est attribué à une saturation en vitesse et en accélération du moteur d'asservissement.

Nous nous proposons d'analyser le comportement d'un servomoteur à aimant permanent et plus précisément de mettre en évidence, de façon quantitative, le phénomène signalé. A cet effet nous utiliserons la méthode de Poincaré. Nous introduisons le petit paramètre dans l'expression du flux que nous écrivons en première approximation, et dans un certain intervalle de courant :

$$\Phi = k - k' i^2 = k(1 - \mu i^2).$$

Nous sommes en présence d'une non-linéarité de type doux.

Les équations du moteur s'écrivent alors, pour l'étude de la réponse harmonique :

$$(1)\qquad \begin{cases} J\dfrac{d\Omega}{dt} + f\Omega = ki(1-\mu i^2), \\ v = V\sin\omega t = K(1-\mu i^2)\,\Omega + Ri. \end{cases}$$

Les solutions de ce système différentiel sous forme de séries des puissances croissantes de μ s'écrivent

$$\Omega(t) = \Omega_0(t) + \mu\Omega_1(t) + \mu^2\Omega_2(t) + \ldots,$$
$$i(t) = i_0(t) + \mu i_1(t) + \mu^2 i_2(t) + \ldots.$$

1° *Solution génératrice* : $\mu = 0$. — Nous obtenons en posant

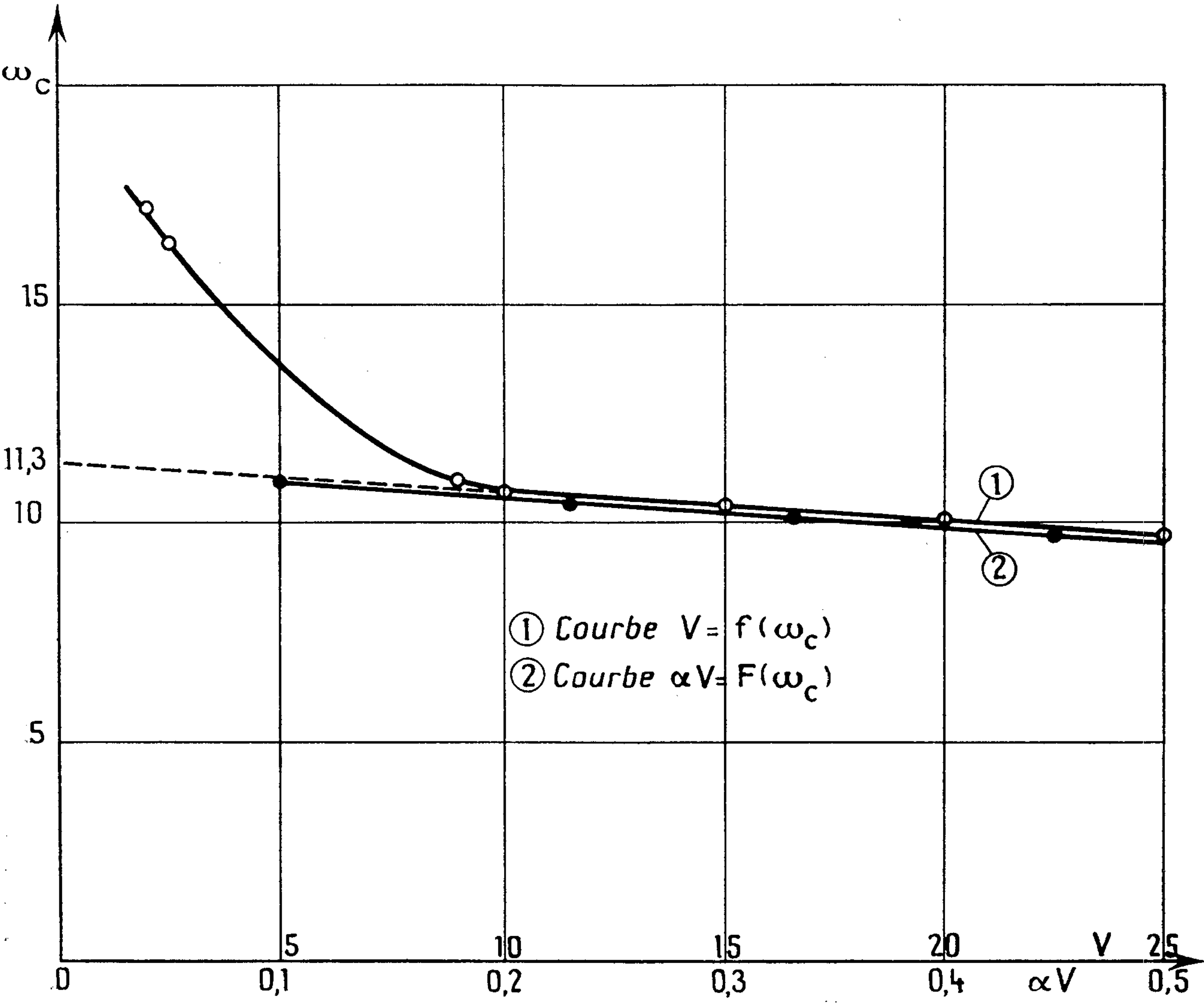
$$m = \frac{1}{J}\left(f + \frac{Kk}{R}\right) \qquad \text{et} \qquad a = \frac{k}{JR} :$$

$$\Omega_0(t) = \frac{aV}{m^2+\omega^2}(m\sin\omega t - \omega\cos\omega t),$$

$$i_0(t) = \frac{V}{R(m^2+\omega^2)}\{[\omega^2 + m(m - Ka)]\sin\omega t + K\omega\cos\omega t\}.$$

2° *Première approximation.* — En portant dans le système d'équations (1)

$$\Omega(t) = \Omega_0(t) + \mu\,\Omega_1(t),$$
$$i(t) = i_0(t) + \mu\, i_1(t),$$



ωc
15
11,3
10
5
0
5
10
15
20
V
25
0,1
0,2
0,3
0,4
αV
0,5
①
②
① Courbe V = f(ωc)
② Courbe αV = F(ωc)

où $\Omega_0(t)$ et $i_0(t)$ sont remplacés par leurs valeurs précédemment calculées, on obtient en ne conservant que les termes de pulsation ω :

$$\Omega(t)=\left\{\frac{am}{m^2+\omega^2}+\frac{a}{4}\frac{\mu V^2}{R^2(m^2+\omega^2)^4}\left[Ka\{A^2(3m^2-\omega^2)+B^2(m^2-3\omega^2)\}\right.\right.$$
$$\left.\left.-3(A^2+B^2)(Am+B\omega)\right]\right\}V\sin\omega t$$
$$-\left\{\frac{a\omega}{m^2+\omega^2}+\frac{a}{4}\frac{\mu V^2}{R^2(m^2+\omega^2)^4}\left[Ka\{4m\omega(A^2+B^2)-2AB(m^2+\omega^2)\}\right.\right.$$
$$\left.\left.-3(A^2+B^2)(A\omega-Bm)\right]\right\}V\cos\omega t$$

où

$$A=\omega^2+m(m-aK),\qquad B=aK\omega,$$
$$\Omega(t)=P(V,\omega)V\sin\omega t-Q(V,\omega)V\cos\omega t.$$

Plutôt que de considérer la « fréquence à — 3 dB » il est plus commode d'établir la relation entre V et ω qui définit un déphasage $\varphi_c=45°$ entre $\Omega(t)$ et $v(t)=V\sin\omega_c(t)$ dans ces conditions $P(V,\omega_c)=Q(V,\omega_c)$ d'où la relation,

$$(2)\quad \alpha^2V^2=\frac{(m-\omega_c)(m^2+\omega_c^2)}{\left\{\begin{array}{l}(A^2+B^2)[A(m-\omega_c)+B(m+\omega_c)]\\+\dfrac{aK}{3}[A^2(4m\omega_c-3m^2+\omega_c^2)+B^2(4m\omega_c+3\omega_c^2-m^2)-2AB(m^2+\omega_c^2)]\end{array}\right\}}.$$

où $\alpha^2=(3\mu/4R^2)$.

Vérification expérimentale. — Pour savoir si la première approximation est suffisante pour expliquer le phénomène étudié nous avons tracé $V=f(\omega_c)$ expérimentalement d'une part et $\alpha V=F(\omega_c)$ à partir de la relation (2) d'autre part. Le moteur était un Birotax type II (Brion Leroux Licence ONERA) pour lequel nous avons trouvé $m=11,3$.

Nous déduisons des parties rectilignes de ces deux courbes $\alpha=0,02$.

Remarques. — 1° La divergence qui apparaît aux faibles valeurs de V est due à d'autres phénomènes (seuil du moteur, bruit de la dynamo tachymétrique permettant la mesure du déphasage, — etc. —) qui nécessiteraient une étude supplémentaire.

2° La première approximation est suffisante pour expliquer quantitativement le phénomène étudié, dans l'intervalle de courant où l'expression du flux reste valable, le paramètre considéré étant petit.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Dispositif de régulation pour moteur asynchrone d'induction à vitesse variable.* Note (*) de MM. **Yvon Surchamp** et **Pierre Marty**, transmise par M. Charles Camichel.

Un moteur asynchrone triphasé dont le réglage de la vitesse est assuré à l'aide d'un ensemble dynamique permettant la récupération de la puissance de glissement libérée par le secondaire ([1]) présente un écart de vitesse assez notable en fonction de la charge. Les auteurs proposent un dispositif de régulation simple, ne faisant appel qu'à quelques éléments statiques et donnant des performances intéressantes.

Dans le système à vitesse variable étudié, le secondaire du moteur asynchrone alimente, au travers d'un redresseur à semi-conducteurs R, un moteur à courant continu D qui entraîne une génératrice asynchrone G couplée sur le réseau (*fig.* 1). La commande de vitesse est obtenue par action sur le flux inducteur du moteur à courant continu.

Sur la figure 1, est donné le schéma d'ensemble du montage y compris les éléments de la régulation.

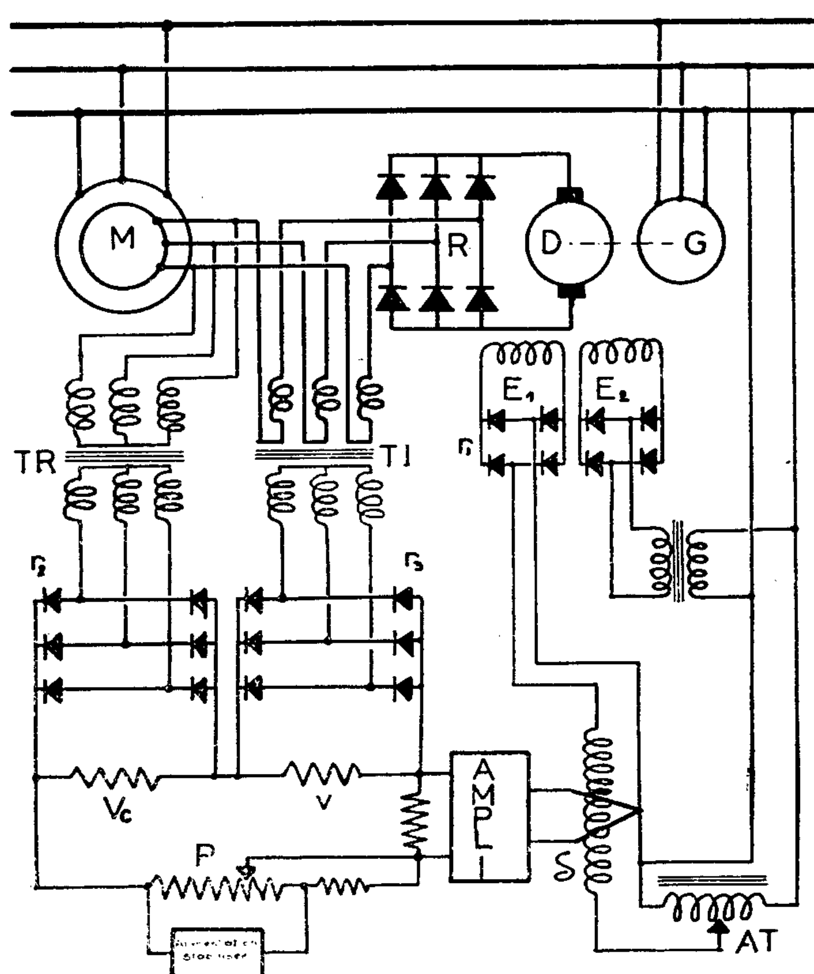


Fig. 1

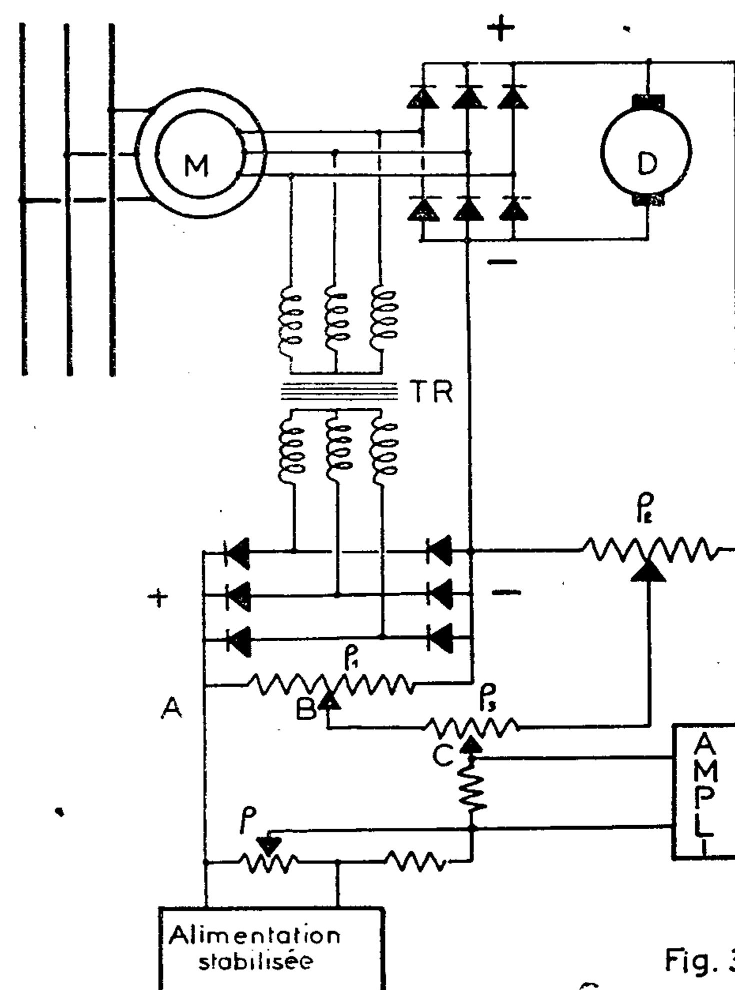


Fig. 3

L'excitation du moteur de récupération D comporte :

a. un circuit principal d'excitation qui assure la commande de vitesse;

b. un circuit auxiliaire d'excitation dans lequel les ampères-tours sont fixes et en opposition avec les précédents. La variation relative du courant d'excitation principal est ainsi réduite pour toute l'étendue du contrôle de la vitesse du moteur asynchrone.

Le circuit principal d'excitation comprend un autotransformateur AT à variation continue qui alimente au travers d'une self saturable S, un redresseur sec r_1 débitant dans l'enroulement principal d'excitation E_1.

L'autotransformateur permet de prérégler à vide, la vitesse du moteur asynchrone alors que la self saturable permet d'assurer la régulation de la vitesse en fonction de la charge.

L'enroulement de commande de cette self est alimenté par un amplificateur à courant continu qui reçoit à l'entrée le signal d'erreur de vitesse.

Pour les divers réglages, en l'absence de charge, l'écart de la vitesse, vis-à-vis de celle correspondant au synchronisme, est proportionnel à la

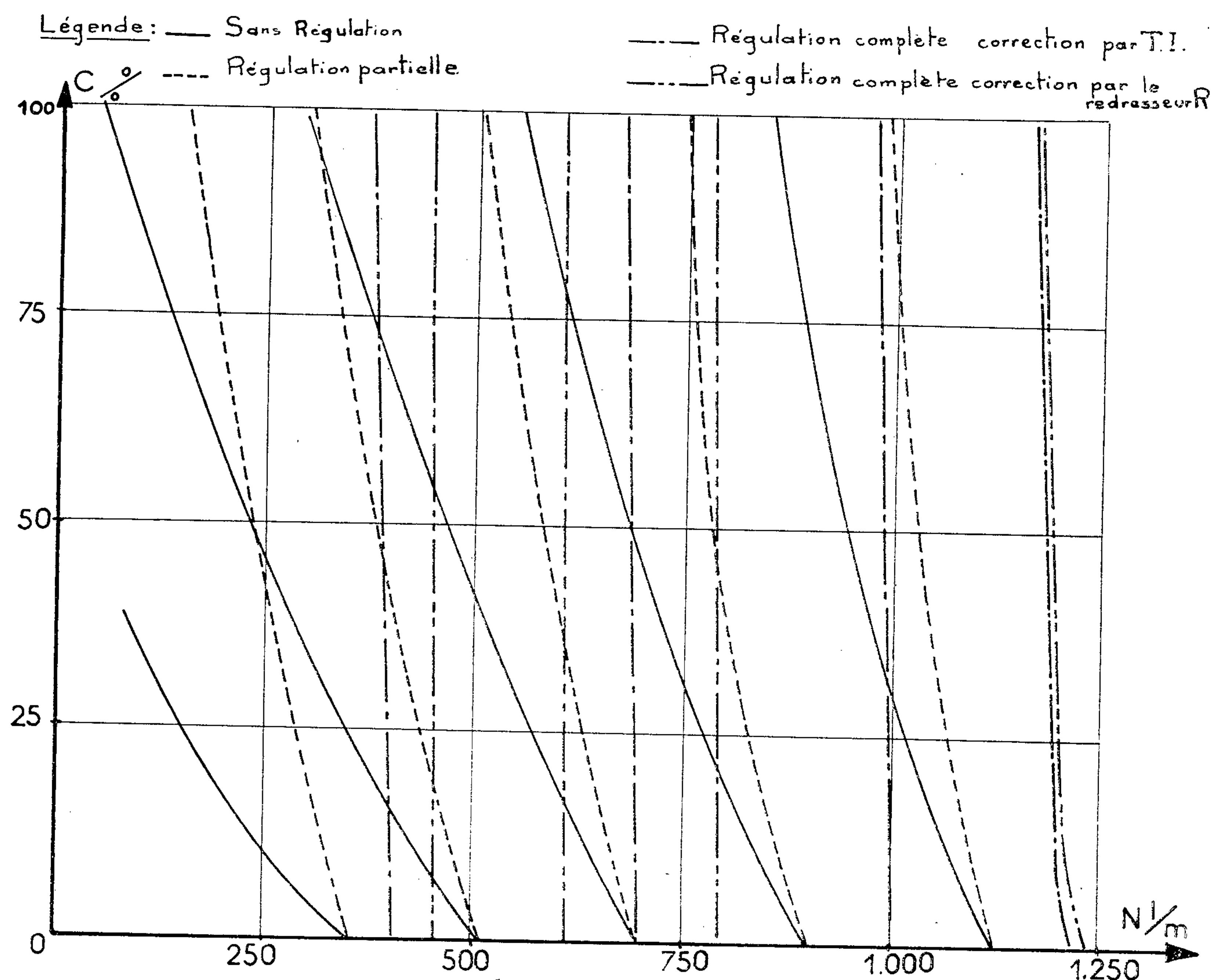


Fig. 2.

tension mesurée entre bagues. Un petit transformateur triphasé TR placé en dérivation sur le rotor alimente un redresseur sec r_2 aux bornes duquel apparaît la tension secondaire redressée V_c du moteur asynchrone.

Pour corriger la chute de tension dans le rotor en fonction de la charge, nous plaçons en série avec les phases de ce rotor un transformateur d'intensité triphasé spécial TI qui alimente un redresseur sec r_3. La tension φ recueillie aux bornes de ce redresseur est mise en série avec V_c.

La tension totale $V_c + \varphi$, qui représente en charge la vitesse du moteur asynchrone est opposée à la tension de référence V_r prélevée sur une alimentation stabilisée par l'intermédiaire du potentiomètre d'affichage P. La différence de ces deux tensions (totale et de référence) donne le signal d'erreur de vitesse qui est appliqué à l'entrée de l'amplificateur.

Les commandes de l'autotransformateur AT et du potentiomètre d'affichage P sont solidaires du même axe.

Pour que, lors d'une marche à vide, la régulation n'ait pas à intervenir, le potentiomètre d'affichage est complété par un système de résistances fixes qui permettent de lui donner une courbe vitesse du moteur asynchrone en fonction de l'angle de rotation de la commande qui soit identique à celle de l'autotransformateur.

Le dispositif décrit permet d'assurer la régulation de vitesse du moteur asynchrone avec une self saturable de volume réduit.

Nous donnons sur la figure 2, les courbes couple-vitesse correspondant à la marche sans régulation, avec régulation partielle (sans correction de la chute de tension dans le rotor), avec régulation complète.

Ces courbes montrent la nécessité du terme correctif correspondant à la charge du moteur asynchrone. Cependant, la présence d'un transformateur d'intensité triphasé spécial et d'un redresseur, accroît la complexité du montage.

Il est possible d'effectuer la correction en fonction de la charge, en utilisant la chute de tension dans le redresseur de puissance R.

Nous donnons sur la figure 3, le schéma du nouveau montage réduit à la partie détection du signal d'erreur. Aux bornes de P_3 apparaît une tension proportionnelle à la chute de tension dans le redresseur de puissance R. Nous en prélevons la fraction $BC = v$ qui est mise en série avec la fraction $AB = V_c$ de la tension rotorique redressée, pour obtenir, comme dans le cas précédent, la tension totale $V_c + v$ qui représente la vitesse du moteur asynchrone.

Les nouvelles courbes couple-vitesse ainsi obtenues sont données figure 2.

Les résultats obtenus montrent que la correction de chute de tension réalisée dans le second montage est aussi efficace que celle du premier.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2196.

SPECTROSCOPIE. — *Sur quelques observations nouvelles concernant les spectres d'absorption, réflexion et photoluminescence de monocristaux de* $Pb\,I_2$ *à* 4° K. Note (*) de M. **Serge Nikitine**, Mlle **Jacqueline Burckel**, MM. **Joseph Biellmann** et **René Reiss**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Des monocristaux très minces de PbI_2 ont été préparés par évaporation d'une solution. Plusieurs raies d'absorption ont été obtenues à 4° K. Des phénomènes de réflexion sélective leur correspondent. Des bandes nouvelles de photoluminescence ont été observées. Un minimum de réflexion pourrait être dû à une dispersion négative; une structure fine de la raie intense d'absorption a été également envisagée, mais paraît moins probable.

Les spectres d'absorption, de réflexion et d'émission de $Pb\,I_2$ ont été étudiés récemment par Perny ([1]), Arkhanguel'skaya et Feofilof ([2]), Imai et Ishiguro ([3]). Une raie d'absorption intense (4 945 Å) a été obtenue. Perny a également observé une série hydrogénoïde de raies à l'aide de lames polycristallines préparées par évaporation sous vide. Trois bandes d'émission sont connues (4 922, 5 140, 6 700 Å). Nous avons préparé des cristaux par évaporation partielle d'une solution aqueuse saturée. Des lames monocristallines très minces (quelques centièmes à quelques dixièmes de micron d'épaisseur et de 1 cm^2 environ) ont pu être obtenues. Ces cristaux étaient tous perpendiculaires à l'axe et ont été étudiés à 4° K.

La figure 1 représente les spectres d'absorption, réflexion et luminescence d'une lame d'une épaisseur de 0,04 μ. Deux raies d'absorption ont été obtenues (4 943 et 4 897 Å). Une réflexion sélective correspond à chaque raie d'absorption (maximum de réflexion de même longueur d'onde que la raie d'absorption et « rayons manquants » ([4]) de plus courte longueur d'onde). En outre, un minimum de réflexion de plus grande longueur d'onde (4 952 Å) que le maximum de réflexion a été obtenu. Ce minimum ne peut être confondu avec une frange d'interférence car on l'observe pour la même longueur d'onde avec tous les cristaux quelle que soit l'épaisseur et même avec des cristaux très épais suffisamment absorbants dans cette région spectrale pour qu'aucune interférence ne soit possible. Enfin, le spectre de photoluminescence permet d'observer trois bandes d'émission (4 956, 5 030 et 6 700 Å).

La figure 2 représente les spectres obtenus à l'aide d'une lame de 0,08 μ d'épaisseur. Les deux mêmes raies d'absorption ont été observées ainsi que les mêmes phénomènes de réflexion, avec toutefois un léger déplacement vers les grandes longueurs d'onde. En outre, le spectre réfléchi présente deux franges d'interférences, l'une à 4 970 Å, l'autre dans la partie rouge du spectre qui n'est pas visible sur la photographie. La première bande d'émission (4 956 Å) est un peu plus intense que dans le cas précédent et débute vers 4 936 Å. Le maximum de la deuxième bande est déplacé vers les grandes longueurs d'onde (4 081 Å). La luminescence rouge a également été observée.

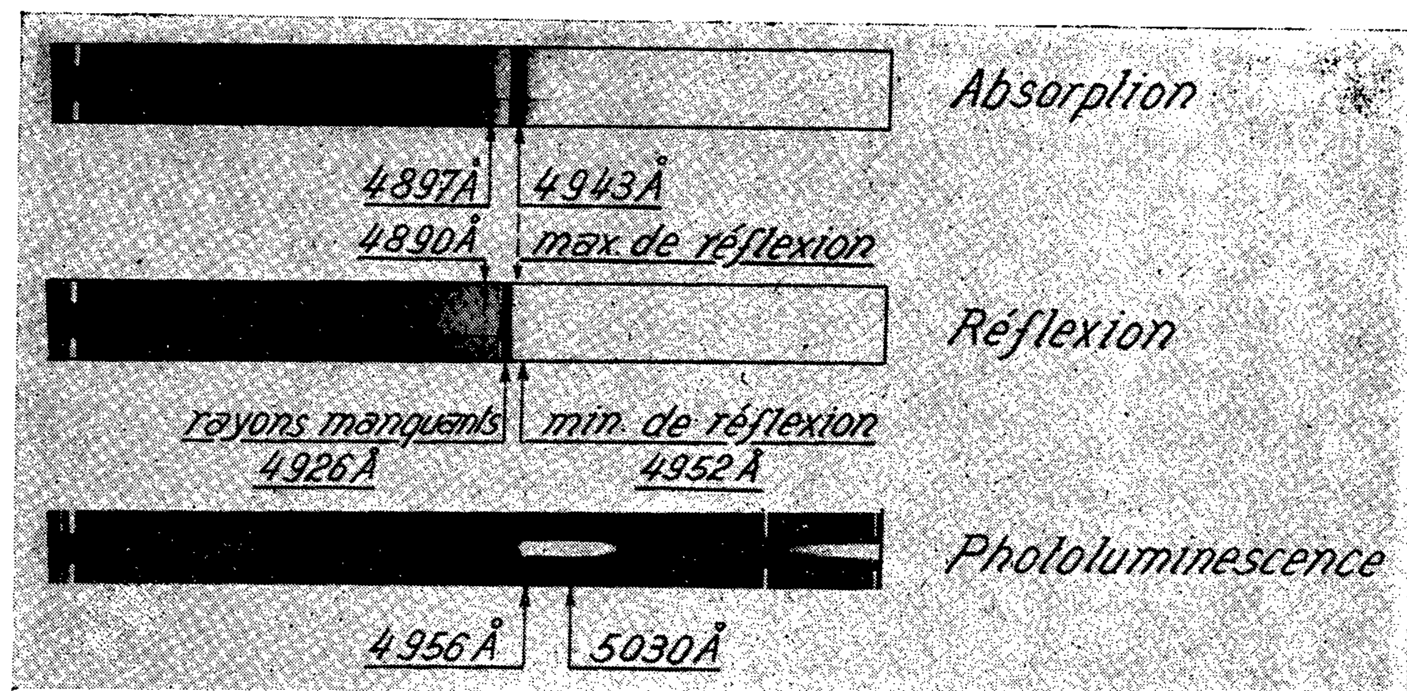


Fig. 1. — Spectres d'un cristal de PbI_2 de 0,04 μ, à 4° K.

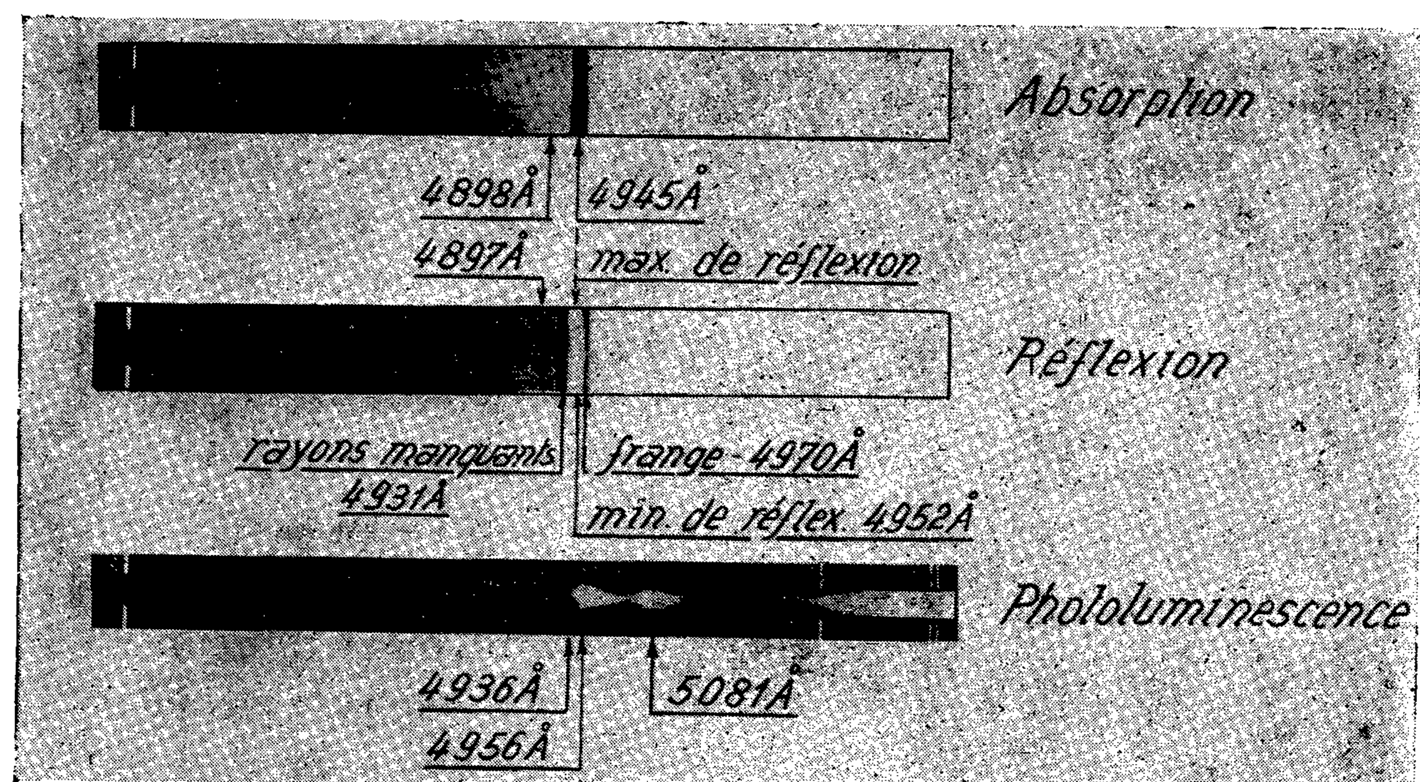


Fig. 2. — Spectres d'un cristal de PbI_2 de 0,08 μ, à 4° K.

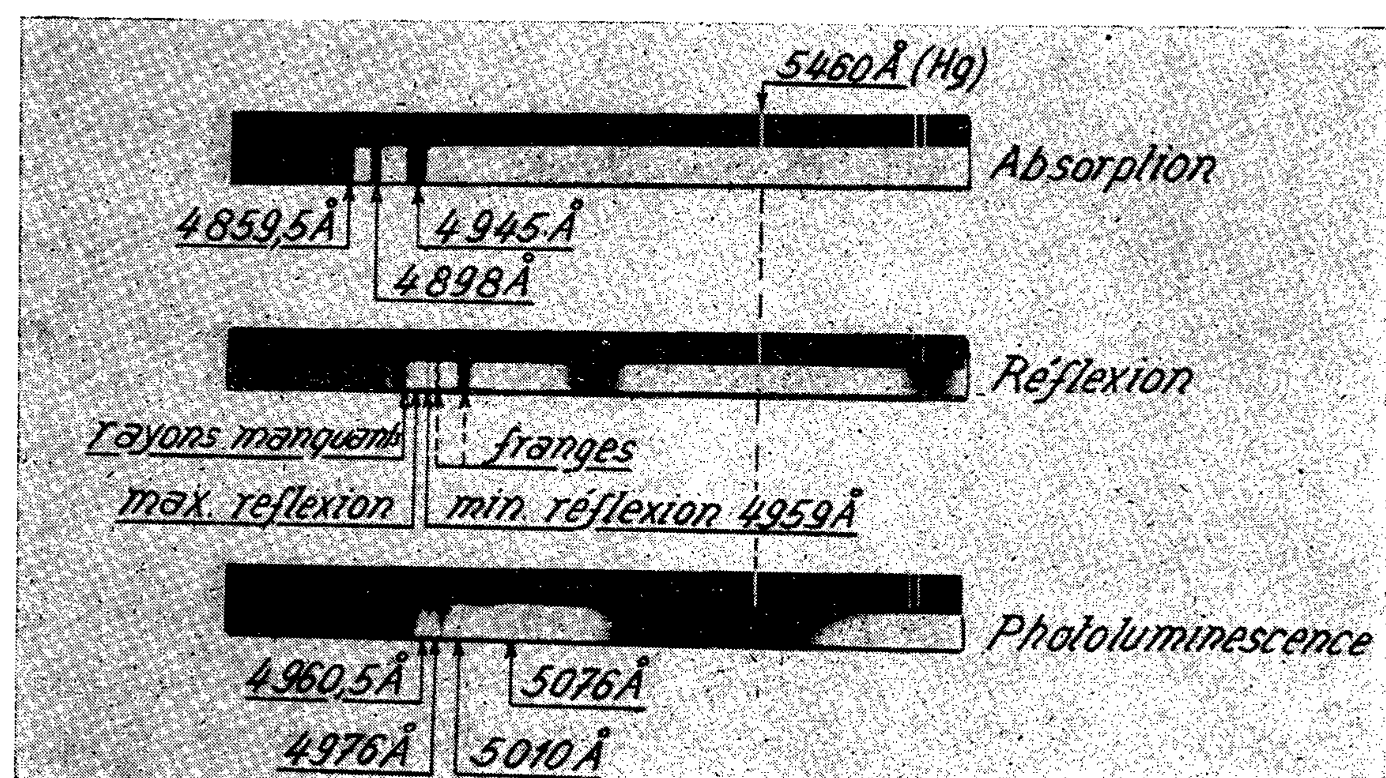


Fig. 3. — Spectres d'un cristal de PbI_2 de 0,37 μ, à 4° K.

La figure 3 représente les spectres d'un cristal de 0,37 μ d'épaisseur. Trois raies d'absorption sont visibles (4 945, 4 898 et 4 859,5 Å). Le spectre de réflexion présente les phénomènes signalés ci-dessus ainsi qu'un spectre cannelé. Le spectre d'émission présente cinq bandes distinctes (4 960,5; 4 976; 5 010; 5 076 et 6 700 Å).

La comparaison des spectres d'absorption observés avec les spectres obtenus précédemment à l'aide de lames préparées par évaporation sous vide permet de conclure que les microcristaux des lames polycristallines présentent les mêmes spectres que nos cristaux perpendiculaires à l'axe. Ce résultat est, par ailleurs, confirmé par Imai et Ishiguro ([3]) qui ont comparé des lames de $Pb\,I_2$ préparées par évaporation sous vide à des lames monocristallines par diffraction aux rayons X et en ont déduit que les premières étaient constituées principalement de microcristaux perpendiculaires à l'axe. La comparaison des spectres de réflexion et de photoluminescence permet, d'autre part, de suggérer une interprétation pour l'origine du minimum de réflexion qui borde la réflexion sélective du côté des grandes longueurs d'onde. La longueur d'onde de ce minimum coïncide en effet avec celle du début de la première bande intense d'émission. La théorie quantique de la dispersion prévoit des termes dus aux phénomènes de réémission. Le minimum de réflexion pourrait donc être dû à une diminution de la valeur de l'indice de réfraction pour la longueur d'onde correspondant à la raie d'émission. Toutefois, l'hypothèse de l'existence d'une structure fine de la raie d'absorption, bien qu'elle n'ait pu être mise en évidence, n'est pas à rejeter et pourrait également causer le phénomène.

Cette étude a permis de montrer, d'une part, que les spectres d'absorption connus de $Pb\,I_2$ à 4° K constituaient le spectre ordinaire de ce cristal, d'autre part, que le spectre de réflexion de $Pb\,I_2$ à la même température pouvait donner un premier exemple de l'influence possible d'une dispersion négative.

(*) Séance du 8 août 1960.

(1) S. Nikitine et G. Perny, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 64; *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 1017; G. Perny, *Thèse*, Strasbourg, 1957 (à paraître).

(2) V. A. Arkhanguel'skaya et P. P. Feofilov, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 824.

(3) I. Imai et K. Ishiguro, *Prog. Theor. Phys. Japan* (Communication privée).

(4) S. Nikitine et R. Reiss, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1003; S. Nikitine, *J. Chim. Phys.*, 1958, p. 821; R. Reiss, *Cahiers de Physique*, 13, 1959, p. 129.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre de Raman du chlorure mercurique sous divers états physiques.* Note de Mme **Sabine Brahms** et M. **Jean-Paul Mathieu**, transmise par M. Auguste Rousset.

Les données du spectre de Raman confirment la plus récente des structures cristallines proposées et sont compatibles avec la structure linéaire et symétrique de la molécule $HgCl_2$.

La théorie de la liaison chimique prévoit pour la molécule de chlorure mercurique $HgCl_2$ une forme linéaire et symétrique. Du spectre d'absorption électronique de la vapeur, Wehrli (1) a déduit les trois fréquences fondamentales de vibration de la molécule à l'état normal (2) : 365 cm^{-1} (totalement symétrique, type Σ_g^+), 423 cm^{-1} (antisymétrique Σ_u^+), 75 cm^{-1} (dégénérée Π_u). Le spectre infrarouge n'est pas connu. Le spectre de Raman a été étudié par Braune et Engelbrecht (3) : à l'état de vapeur, ces auteurs ont trouvé une seule raie à 355 cm^{-1}; en solution, une raie à 331 cm^{-1}; à l'état liquide, deux raies, à 314 et 376 cm^{-1}. Rao (4) trouve des résultats analogues pour le liquide, mais situe à 310 cm^{-1} la raie de $HgCl_2$ à l'état de vapeur, et trouve dans le spectre du cristal cinq raies, à 73, 95, 124, 314 et 378 cm^{-1}, dont il attribue les trois premières à des vibrations du réseau cristallin.

Nous avons étudié le spectre de diffusion du chlorure mercurique à l'état liquide, à 300° C, et de monocristaux obtenus par refroidissement lent de la phase liquide. La lumière diffusée était analysée et les cristaux, orientés, étaient éclairés en lumière polarisée, de façon qu'on pût obtenir séparément chaque raie de Raman correspondant à l'un des coefficients du tenseur de polarisabilité dérivé.

TABLEAU I.

Nombres d'ondes (en cm^{-1})...	16	25	45	72	75
Intensités...................	ε_{ca} = F	ε_{bb} = m	ε_{bc} = f	ε_{ab} = f	ε_{bb} = F
	ε_{bc} = tf	ε_{cc} = m	–	ε_{ca} = m	ε_{cc} = F
Types......................	$B_{2g}+B_{3g}$ (?)	A_g	B_{3g}	$B_{1g}+B_{2g}$	A_g
Nombres d'ondes (en cm^{-1})...	120	126	310	316	375
Intensités...................	ε_{bb} = m	ε_{ab} = m	ε_{aa} = F	ε_{bc} = m	ε_{bc} = f
	ε_{cc} = f	–	ε_{bb} = TF	–	–
	–	–	ε_{cc} = TF	–	–
Types......................	A_g	B_{1g}	A_g	B_{3g}	B_{3g}

Les résultats sont donnés pour le cristal dans le tableau I. *a*, *b* et *c* sont les directions principales du cristal orthorhombique définies par

Braekken et Scholten [5]. Les intensités des composantes ε_{ij} $(i, j = a, b, c)$ du tenseur de polarisabilité dérivé sont évaluées qualitativement (F = forte, m = moyenne, f = faible).

Ce spectre s'accorde bien avec la deuxième des structures proposées par Braekken et Scholten [5] : réseau moléculaire dans lequel les molécules $HgCl_2$, linéaires et dissymétriques, ne possèdent plus qu'un plan de symétrie *bc*. En effet, on reconnaît, dans le spectre du solide, les fréquences fondamentales de la molécule gazeuse ou dissoute; mais les règles de sélection qu'entraîne la présence d'un centre de symétrie sont abolies. Les vibrations d'une molécule se classent en A' (symétriques par rapport au plan) et A'' (antisymétriques par rapport au plan). Par couplage entre les quatre molécules de la maille, chaque vibration A' donne une vibration A_g et une vibration B_{3g} du cristal; chaque vibration A'', une vibration B_{1g} et une B_{2g}. La décomposition de la vibration Σ_g^+ de la molécule (A' dans le cristal) en 310 (A_g) et 316 (B_{3g}) s'explique par la structure; le type de la vibration 375 (Σ_u^+ dans la molécule, A' dans le cristal) est conforme à la symétrie. De plus, on trouve, dans la région du spectre où est prévue la vibration dégénérée, deux raies, à 72 et 75 cm^{-1}, dont les types montrent qu'elles sont issues, la première d'une vibration A'', la seconde d'une vibration A', et qui pourraient par suite provenir de la cessation de dégénérescence de la vibration Π_u.

Le spectre du liquide ressemble à celui du solide : outre des fréquences à 315 et 375 cm^{-1}, nous avons trouvé, en plaçant sur le faisceau primaire un filtre d'une solution concentrée de chlorure de praséodyme, une fréquence voisine de 70 cm^{-1}. Toutes ces bandes de Raman sont diffuses : leur largeur est de l'ordre de 25 cm^{-1}. De plus, la bande vers 315, la plus large, est complexe, la partie de basse fréquence ayant une intensité plus grande et un facteur de dépolarisation plus petit que la partie de haute fréquence. Ces observations, jointes au fait que l'abaissement des fréquences des vibrations Σ est considérable (12 %) lorsqu'on passe de la vapeur au liquide et insignifiant lors de la solidification [6], montrent que le liquide possède une structure analogue à celle du solide, bien que variable de place en place, comme le montre la largeur des bandes. Cette structure doit sans doute être rapportée à la grandeur exceptionnelle du moment dipolaire électrique de la liaison HgCl, auquel Braune et Engelbrecht [3] attribuaient la variation de la fréquence Σ_g^+ en passant du gaz au liquide.

Nous ne pouvons donc être d'accord avec les conclusions de Rao [4] qui attribue la raie 375 cm^{-1} à une harmonique, la largeur de la bande à 315 cm^{-1} dans le liquide à une structure de rotation et la présence de la raie à 73 cm^{-1} dans le cristal à une vibration de réseau. Pour nous, seules les raies à 16, 25 et 45 cm^{-1} sont des fréquences fondamentales liées à la structure cristalline [7]. Les raies 120-126 cm^{-1}, que nous n'avons pas trouvées dans le liquide, sont peut-être les harmoniques de vibrations de type *u*, dont les fondamentales seraient inactives.

(1) M. Wehrli, *Helv. Phys. Acta*, 13, 1940, p. 153.

(2) Dans ce qui suit, les notations des vibrations sont celles de G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*, New-York, 1945.

(3) H. Braune et G. Engelbrecht, *Z. Phys. Chem.*, B 19, 1932, p. 303.

(4) K. V. K. Rao, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, A 14, 1941, p. 521.

(5) H. Braekken et W. Scholten, *Z. Kristal.*, 89, 1934, p. 448.

(6) Rao a contredit les données de Braune et Engelbrecht, mais ces dernières s'accordent avec celles de Wehrli obtenues par une méthode toute différente.

(7) Nous n'avons pas trouvé la raie à 95 cm^{-1} indiquée par Rao.

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Résonance magnétique de niveaux atomiques de l'hélium 4 excités par bombardement électronique.* Note (*) de MM. **Bernard Decomps**, **Jean-Claude Pebay-Peyroula** et **Jean Brossel**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La méthode de résonance magnétique de niveaux atomiques excités par bombardement électronique, décrite dans des publications précédentes (1), (2), (3), (4), a été appliquée à la détermination de durées de vie et de facteurs de Landé de quelques niveaux atomiques de l'hélium 4.

La cellule, après pompage et étuvage, a été remplie d'hélium à la pression de 5.10^{-3} mm de mercure et a été scellée. Aucune modification notable de pression n'a été constatée après de nombreuses journées de fonctionnement. Les différentes raies du spectre ont été isolées à l'aide de filtres Wratten ou à l'aide d'un monochromateur à prisme dont la dispersion est de l'ordre de 10 Å/mm et l'ouverture *f*/6. En employant une fente dont la largeur est de 3 mm, cet appareil permet d'utiliser une partie appréciable du flux lumineux produit par le bombardement électronique.

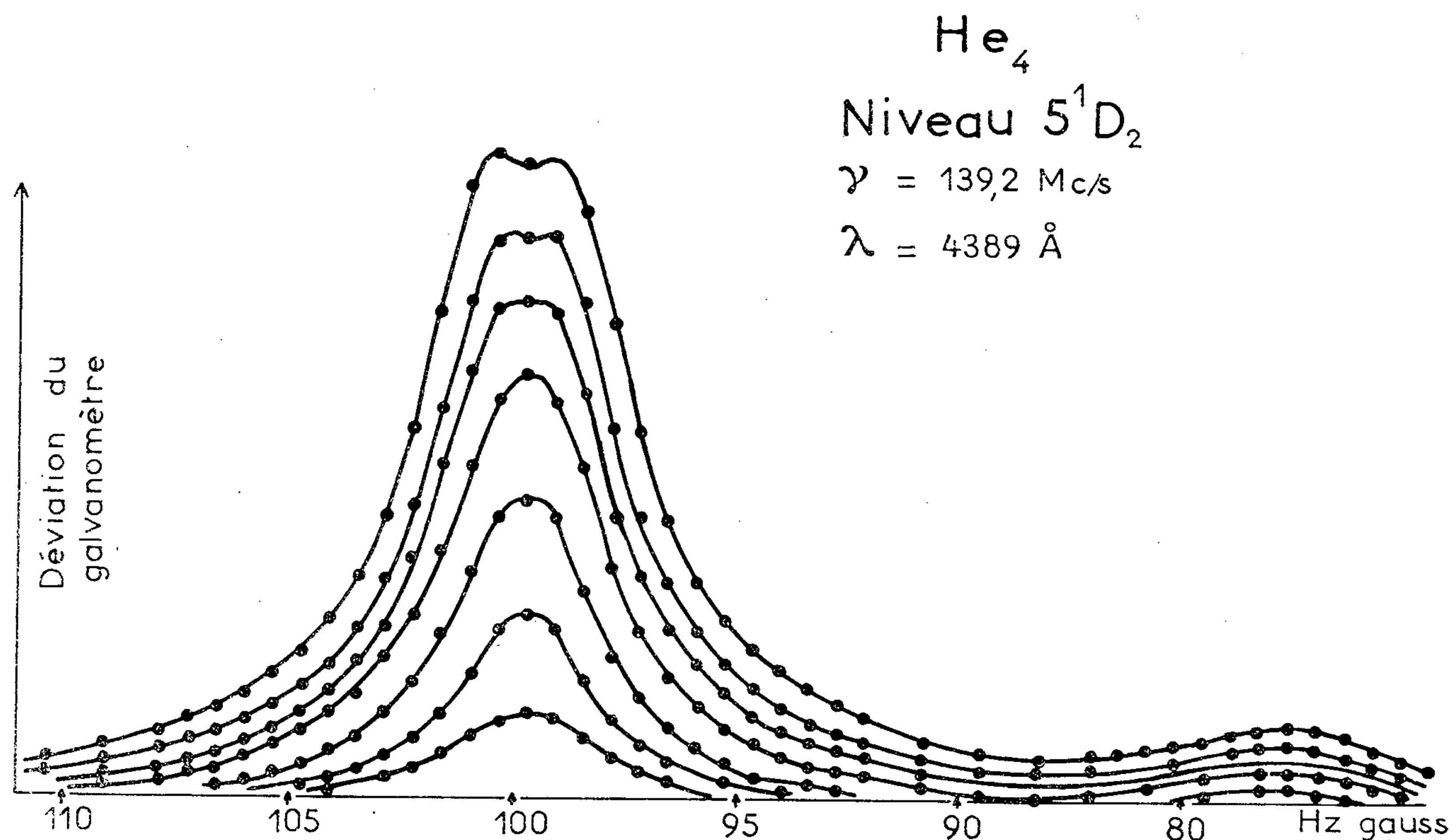


Fig. 1. — Résonance magnétique du niveau 5^1D_2 observée sur la raie $5^1D_2 — 2^1P_1$ (4 389 Å).
La résonance apparaissant à 75 gauss est celle attribuée à un niveau $^3F_4$.
Le filtre employé laissant passer les raies $4^3D — 2^3P_1$ (4 422 Å).

Nous avons détecté la résonance magnétique des niveaux 3^1D_2, 4^1D_2, 5^1D_2 en observant respectivement les transitions $3^1D_2 — 2^1P_1$ (6 679 Å), $4^1D_2 — 2^1P_1$ (4 923 Å), $5^1D_2 — 2^1P_1$ (4 389 Å). Ces résonances ont été observées avec une bonne valeur du rapport signal sur bruit (*fig.* 1).

Nous avons également détecté une résonance très intense correspondant aux niveaux $3\,^3P_1$ et $3\,^3P_2$ déjà étudiés par une technique très analogue par Lamb ([5]). La structure fine de ce niveau est de 658 Mc/s, il est donc impossible par des moyens optiques de séparer les transitions $3\,^3P_2 - 2\,^3S_1$ et $3\,^3P_1 - 2\,^3S_1$ et, par suite, d'étudier séparément la durée de vie des niveaux $3\,^3P_2$ et $3\,^3P_1$. Nous donnons toutefois dans le tableau I la valeur qu'on obtiendrait en admettant la même valeur de la durée de vie pour ces deux niveaux. Pour cette dernière valeur, il y a une légère différence avec la valeur expérimentale de Heron ([6]) obtenue en faisant la même hypothèse. L'accord est satisfaisant avec la détermination théorique de Bates et Damgaard ([7]).

S'il existe un léger découplage LS, les résonances entre les différents sous-niveaux Zeeman apparaissent, pour une fréquence donnée, à des champs magnétiques différents, et la courbe résultante est élargie. Nous avons fait, pour éviter de telles erreurs systématiques, des mesures à différentes fréquences. A 25 Mc/s pour le niveau $3\,^3P_1$ et à 50 Mc/s pour les niveaux $^1D_2$, cet effet s'est révélé négligeable.

Le tableau ci-dessous donne les durées de vie et les facteurs de Landé que nous avons déterminés :

TABLEAU I.

	g.	τ.
$3\,^1D$...	$1,0006 \pm 0,002$	$(1,65 \pm 0,2).10^{-8}$ s
$4\,^1D$...	$1,0012 \pm 0,002$	$(3,91 \pm 0,2).10^{-8}$ s
$5\,^1D$...	$1,0006 \pm 0,002$	$(4,91 \pm 0,2).10^{-8}$ s
$3\,^3P$...	$1,500 \pm 0,005$	$(0,958 \pm 0,6).10^{-7}$ s

Nous avons également étudié la polarisation de ces différentes raies (pour une observation perpendiculaire au champ magnétique) en fonction de l'énergie des électrons. Les résultats trouvés sont en excellent accord avec ceux de G. C. Dolgov ([8]), cependant notre montage ne se prête guère à une étude systématique des taux de polarisation.

D'autres résonances ont été également décelées sur He^4, mais différents facteurs en rendent l'étude difficile.

a. En isolant à l'aide du monochromateur la raie $3\,^1P_1 - 2\,^1S$ (5 017 Å) et en créant un champ oscillant très intense (puissance fournie de l'ordre de 85 W), nous avons mis en évidence la résonance du niveau $3\,^1P_1$. Cette résonance est très large et correspond à une durée de vie inférieure à 10^{-8} s.

Pour faire une étude précise de ce niveau, il faudrait disposer d'une puissance de radiofréquence plus élevée et le risque de décharge dans la cellule serait grand. Il est, en outre, nécessaire d'isoler parfaitement la raie $3\,^1P - 2\,^1S$ (5 017 Å) de la raie $4\,^1D - 2\,^1P$ (4 923 Å), car la résonance du niveau $^1D_2$ apparaît à la même valeur du facteur de Landé et avec une puissance de radiofréquence plus faible, la durée de vie étant plus longue.

b. Une résonance très faible est également observée au facteur de Landé $g = 1,25$ sur l'ensemble des trois raies $4\,^3D_3 - 2\,^3P_1$, $4\,^3D_2 - 2\,^3P_1$, $4\,^3D_1 - 2\,^3P_1$ (4 422 Å). Nous pouvons l'attribuer à un niveau $^3F_4$ vu par cascade comme dans le cas du mercure (1), la faible valeur du rapport signal sur bruit ne permet pas d'avoir une confirmation certaine de ce résultat.

Des expériences sont actuellement entreprises sur l'isotope He^3 afin de pouvoir déterminer différentes structures hyperfines. Les résultats en seront donnés ultérieurement.

(*) Séance du 8 août 1960.

(1) J. C. Pebay-Peyroula, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 669 et 721.
(2) A. D. May, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3616.
(3) Y. Archambault et al., *J. Phys. Rad.* (à paraître).
(4) Mme M. Barrat et J. C. Pebay-Peyroula, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 56.
(5) W. E. Lamb, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 559.
(6) Heron, Mc Whirter et Rhoderick, *Proc. Roy. Soc.*, 234, 1956, p. 565.
(7) Bates et Damgaard, *Trans. Roy. Proc.*, 242, 1950, p. 101.
(8) G. C. Dolgov, *Optics and Spectroscopy*, VI, no 6, 1959.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Vie moyenne du premier état excité de* ^{25}Al. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky**, **Raymond Richert**, **Robert Manquenouille** et **Albert Knipper**, présentée par M. Louis de Broglie.

La vie moyenne du premier niveau excité à 450 keV de ^{25}Al a été mesurée en coïncidences différées $\gamma - \gamma$ suivant la réaction ^{24}Mg ($p\gamma$) ^{25}Al. Elle a été trouvée égale à $T_{1/2} = (1,88 \pm 0,10) . 10^{-9}$ s.

Mesure. — Nous rapportons dans cette Note la mesure de la vie moyenne du premier niveau excité à 450 keV de ^{25}Al, effectuée par la méthode des coïncidences retardées $\gamma - \gamma$.

Les cibles ont été préparées à partir d'oxyde de ^{24}Mg (isotope séparé) déposé sur un support de tantale. Elles avaient une épaisseur d'environ 100 keV.

En bombardant avec des protons d'énergie $E_p = 1,5$ MeV on obtient par la réaction ^{24}Mg ($p\gamma$) ^{25}Al le niveau à 3,85 MeV de ^{25}Al. Celui-ci se désexcite principalement au niveau à 1,81 MeV, qui lui-même se désexcite par moitié au premier niveau à 0,450 MeV.

Les rayonnements γ étaient détectés dans deux cristaux de NaI de $1'',5 \times 1'',5$ montés sur les photomultiplicateurs 56 AVP de notre ensemble analyseur de temps ([1]). Les canaux de sélection d'énergie des voies latérales 1 et 2 étaient placés sur les pics photoélectriques des rayonnements γ de 1,36 et 0,450 MeV respectivement.

La figure montre la courbe de coïncidences différées $\gamma - \gamma$ obtenue. La courbe en pointillés est la courbe de coïncidences promptes relevée avec une source de ^{60}Co dans les mêmes conditions de sélection d'énergie.

La pente de la courbe de coïncidences différées de la figure donne la valeur $T_{1/2} = (1,88 \pm 0,10) . 10^{-9}$ s pour la vie moyenne du premier niveau excité de ^{25}Al.

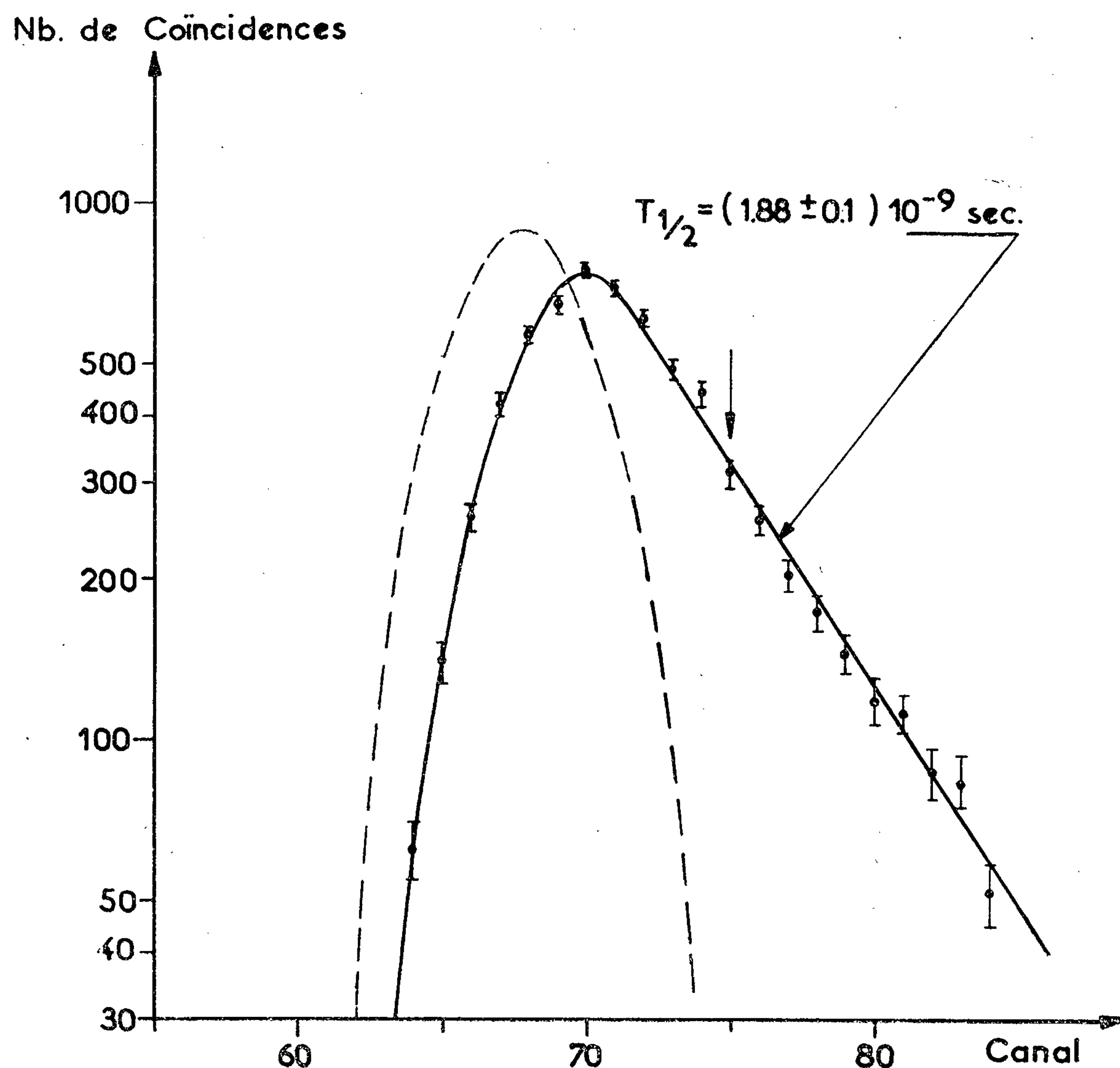
Nous venons de prendre connaissance de l'article de Fergusson et al. ([2]) qui, utilisant la technique du faisceau pulsé, ont déterminé les valeurs de la vie moyenne du premier niveau excité dans le ^{25}Mg et le ^{25}Al, en accord avec le présent résultat et celui de Bishop et al. ([3]). Par la méthode des coïncidences $\gamma - \gamma$, Fergusson et al. n'ont pu donner qu'une limite supérieure.

Discussion. — Les noyaux avec $A = 25$ sont un cas particulièrement favorable pour l'étude du schéma de couplage du type décrit par Nilsson, en raison du grand nombre de données expérimentales qui les concernent.

Cependant si les largeurs de raies γ avaient fait l'objet d'une étude systématique dans le cadre de cette théorie, en se basant sur les intensités

relatives des rayonnements émis ([4]) et si une étude des transitions γ entre états correspondants dans les noyaux miroirs avait pu être ébauchée ([5]), ce n'est que tout récemment que les valeurs absolues de la vie moyenne du premier niveau excité dans les noyaux conjugués ^{25}Mg et ^{25}Al ont été mesurées.

En comparant notamment la valeur de la vie moyenne du premier



Vie moyenne du premier état excité de ^{25}Al. Largeur de canal $5,07.10^{-10}$ s.

niveau excité du ^{25}Mg, obtenue par la méthode de recul du noyau résiduel, avec la valeur théorique calculée en fonction de la déformation η et du paramètre μ — qui permet une sorte d'interpolation entre le potentiel du puits carré et celui de l'oscillateur — Bishop et al. ([3]) montrent qu'il est possible d'interpréter les données expérimentales en modifiant légèrement les calculs de Nilsson.

L'étude comparative des deux probabilités de transition montre que la théorie de Nilsson ([6]), ([7]), compte tenu de la charge effective qui intervient dans les transitions E_2, ne rend bien compte en fait que de la différence entre les deux probabilités. L'interprétation de la valeur absolue de la

probabilité de transition due à un neutron impair dans le ^{25}Mg nécessite l'hypothèse de la polarisation du cœur nucléaire par le mouvement du neutron.

(*) Séance du 8 août 1960.
(1) S. GORODETZKY, R. RICHERT, R. MANQUENOUILLE et A. KNIPPER, *Nucl. Instr. Meth.*, 7, 1960, p. 50.
(2) A. T. G. FERGUSSON, M. A. GRACE et I. D. NEWTON, *Nucl. Phys.*, 17, 1960, p. L.
(3) C. R. BISHOP et P. KARSANYI-DEMAY, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 921.
(4) A. E. LITHERLAND, H. MC MANUS, E. B. PAUL, D. A. BROMLEY et H. E. GOVE, *Canad. J. Phys.*, 36, 1958, p. 378.
(5) G. MORPURGO, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 1075.
(6) S. G. NILSSON, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, n° 16, 1955, p. 29.
(7) B. R. MOTTELSON et S. G. NILSSON, *Dan. Mat. Fys. S. K. R.*, n° 8, 1959, p. 1.

(*Institut de Recherches Nucléaires de Strasbourg.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Spectrométrie par temps de vol des neutrons de la réaction (p, n) sur le vanadium.* Note (*) de MM. **René Ballini, Yves Cassagnou**, Mmes **Christiane Lévi** et **Lily Papineau**, présentée par M. Francis Perrin.

Le sélecteur de temps associé au faisceau pulsé du Van de Graaff de 5 MeV de Saclay est utilisé pour séparer plusieurs groupes de neutrons de la réaction V (*p*, *n*), mesurer leurs différences d'énergie et déterminer leur distribution angulaire.

Une cible de vanadium de 730 μg/cm², déposée sur feuille épaisse d'or par évaporation thermique sous vide, est frappée par un faisceau de protons en deux points différents : chaque point reçoit le faisceau avec une période de 244 ns, les deux trains d'impulsions sont déphasés de 122 ns : à l'un d'entre eux correspond un signal horloge, transmis par un câble coaxial étalonné à un sélecteur de temps ([1]), « chronomètre » qu'il arrête lorsqu'il a été déclenché par le détecteur de γ et de neutrons (scintillateur plastique) depuis le signal horloge précédent.

La figure 1 est un exemple de spectre de temps ainsi obtenu. Les mesures

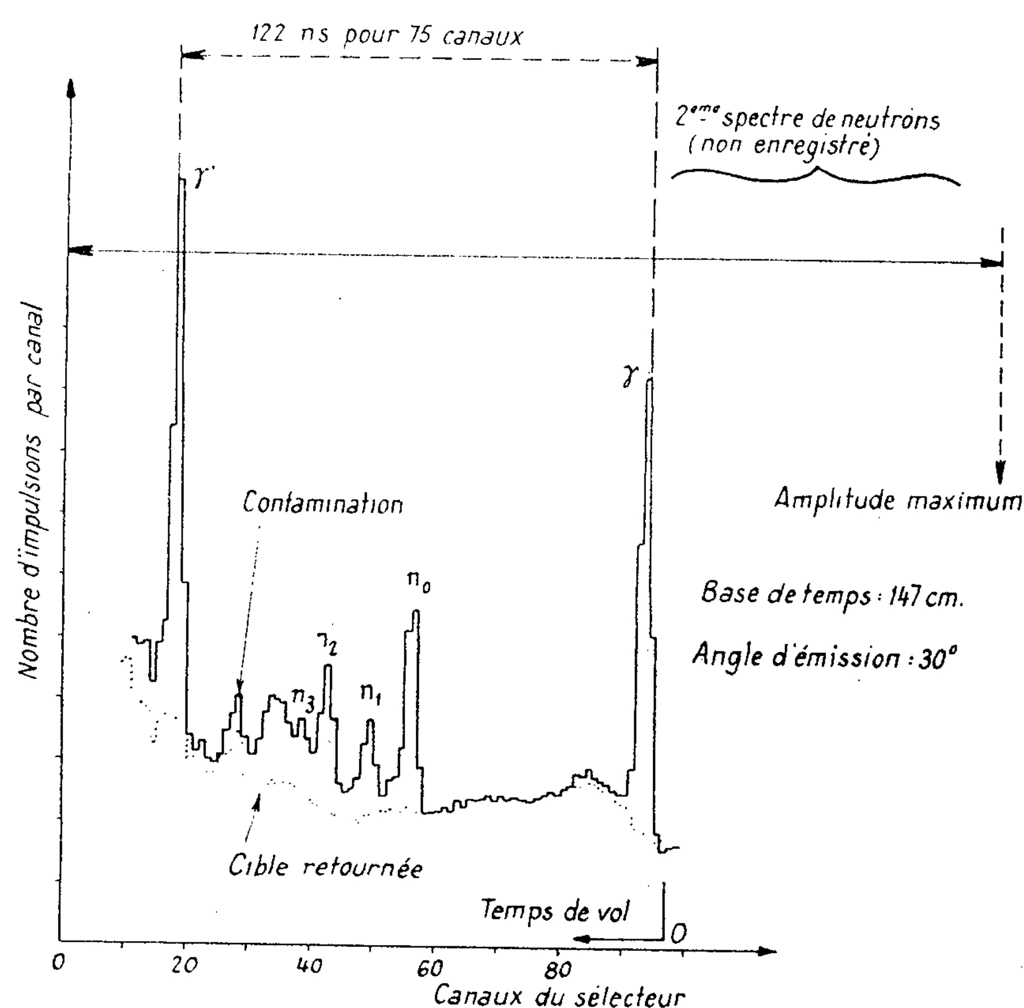


Fig. 1. — Spectre partiel des temps de vol des γ et des neutrons de la réaction V (*p*, *n*) ^{51}Cr; sélecteur de temps [([1]), *fig.* 3].

d'énergies sont faites en admettant Q = — 1,535 MeV ([2]) pour la formation de ^{51}Cr dans l'état fondamental.

Une méthode de « double pesée », ne supposant pas le sélecteur linéaire, utilise comme « tare » la position du pic γ pour une longueur l_0 du câble

de transmission du signal horloge; la différence de temps de vol entre neutrons et γ est déduite de la longueur de câble à rajouter à l_0 pour faire passer un pic de neutrons à l'ancien emplacement du pic γ sur le spectre (*fig.* 2). Nous obtenons ainsi 0,75 ± 0,02 MeV et 1,15 ± 0,015 MeV pour les énergies des deux premiers états excités du ^{51}Cr.

En supposant le sélecteur linéaire, des mesures effectuées à diverses énergies (*fig.* 1, par exemple) donnent 0,73, 1,15 et 1,35 MeV pour les trois premiers niveaux, d'autres niveaux non résolus étant observés vers 1,5 MeV.

Nous avons par ailleurs évalué à 0,75, 1,15 et 1,35 MeV, à ± 10 keV près, les énergies des γ qui se détachent le mieux sur le spectre d'un scintil-

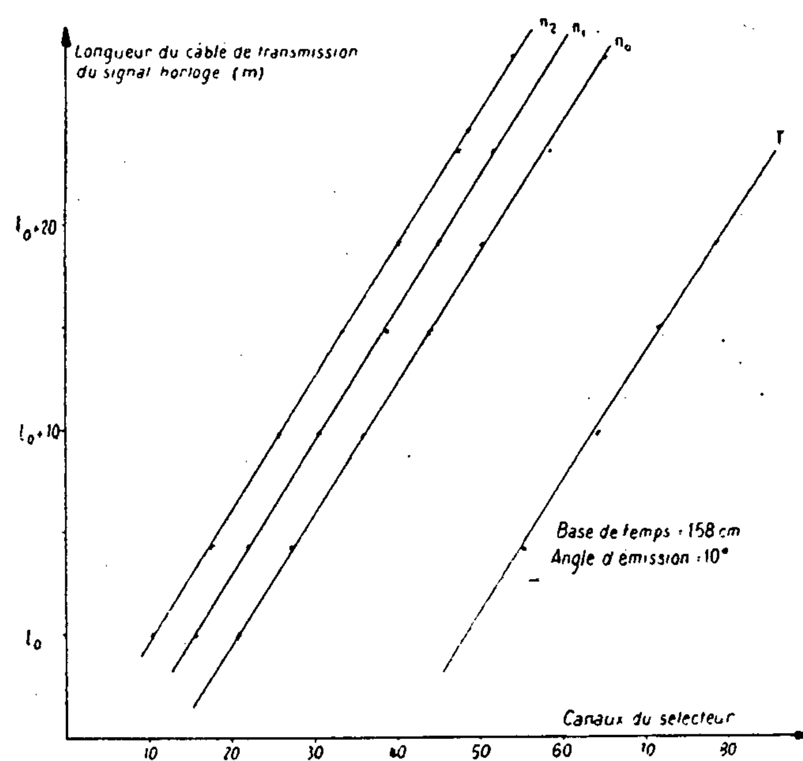


Fig. 2. — Utilisation d'un câble coaxial étalonné pour mesurer des différences de temps de vol; sélecteur de temps [(1), *fig.* 4].

lateur de NaI (Tl), obtenu avec un faisceau continu de protons frappant la même cible.

Distributions angulaires. — Les distributions angulaires des groupes de neutrons allant au fondamental et aux deux premiers niveaux excités ont été mesurées pour une énergie moyenne de protons dans la cible de 4,07 MeV.

Un détecteur fixe à NaI (Tl) permet un comptage précis des γ de la réaction produite par un faisceau pulsé, le bruit de fond ayant pu être rendu assez faible dans ce cas. Mais son utilisation directe comme moniteur présente une difficulté parce que les neutrons enregistrés (*fig.* 1) ne viennent que d'un des deux points où le faisceau frappe la cible. Les surfaces des pics de neutrons sont rapportées à celle du pic dû aux γ issus du même point, et la distribution angulaire de ce moniteur secondaire est déterminée à partir de la somme des deux pics γ, rapportée au détecteur fixe à NaI (Tl).

Les intensités relatives des groupes de neutrons et les corrections d'efficacité dues à leur direction d'émission sont déduites de mesures sur les neutrons de la réaction T (p, n) dont l'énergie et la distribution angulaire sont connues ([3]).

Les résultats sont rassemblés sur la figure 3, les croix représentent quelques résultats obtenus au cours d'essais d'un circuit remplacé par la suite [([1]), *fig.* 3]. Un enregistreur à double voie ([4]), ([5]) permettait de conserver un taux de comptage assez élevé en compensant la dérive du sélecteur de temps en fonction de l'amplitude de la scintillation (enregistrée

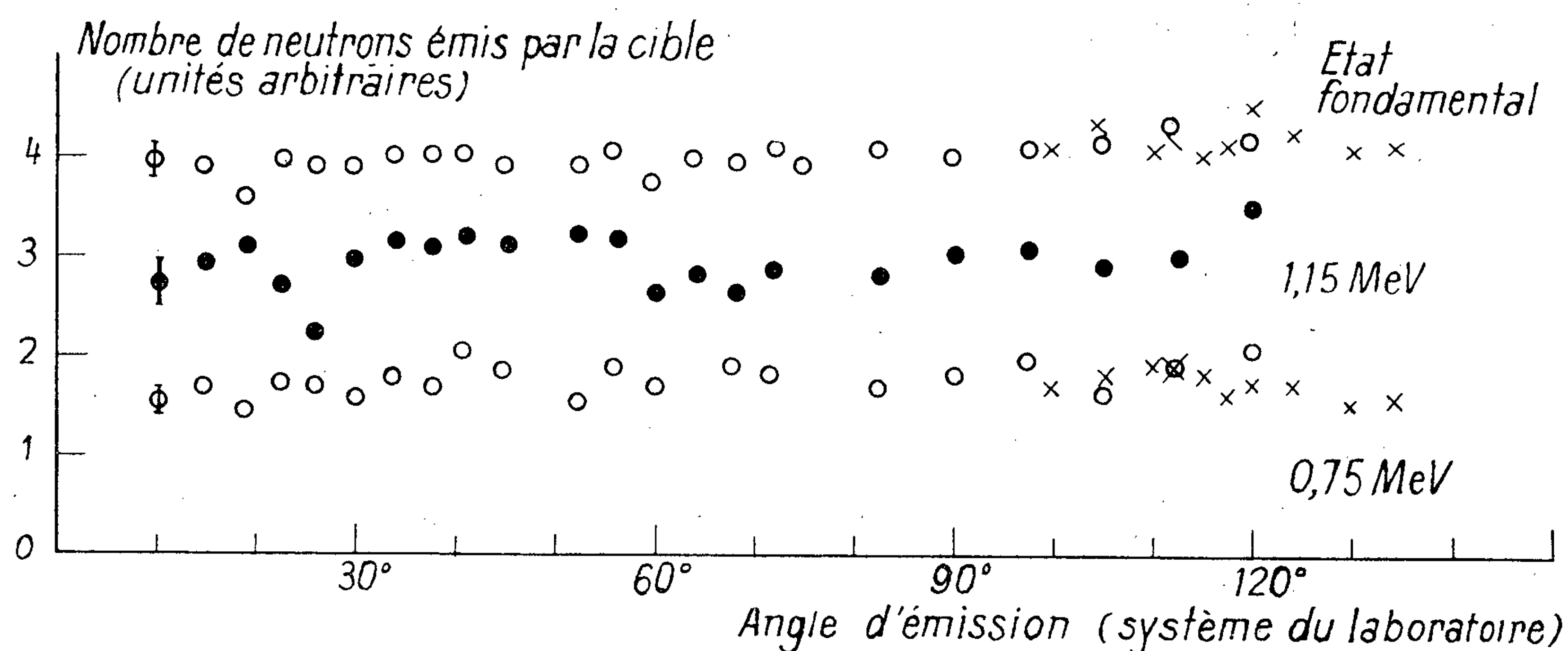


Fig. 3. — Distribution angulaire des trois groupes de neutrons les plus énergiques de la réaction V (p, n); énergie moyenne des protons : 4,07 MeV dans une cible de 80 keV.

sur la deuxième voie) : ces derniers résultats sont peu dispersés, malgré un monitorage critiquable; un même facteur de normalisation permet de les raccorder à deux des graphiques de la figure 3.

En conclusion : dans la limite de nos erreurs expérimentales (5 % pour le groupe de neutrons allant au niveau fondamental de ^{51}Cr, 10 % pour les groupes allant aux deux premiers niveaux excités), les distributions angulaires paraissent isotropes.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) R. Ballini et E. Pomelas, *Nucl. Inst.*, 1960 (sous presse).
([2]) C. R. Gossett et J. W. Butler, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 246.
([3]) J. L. Fowler et J. E. Brolley, *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 103.
([4]) A. Pages, *Colloque d'Électronique nucléaire*, Paris, 2, 1958, p. 283.
([5]) A. Pages, *J. Phys. Rad.*, 1960 (sous presse).

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Spectroscopie de haute résolution utilisant les jonctions p-n, appliquée à l'étude des réactions nucléaires : réaction* ^{18}O (d, α) ^{16}N. Note (*) de MM. **Georges Amsel** et **Olgierd Smulkowski**, transmise par M. Francis Perrin.

Les problèmes particuliers que pose l'utilisation des jonctions *p-n* au silicium lors de la détection des particules produites par des réactions nucléaires sont traités. Un système de protection de la jonction contre les ions secondaires créés par le faisceau est décrit. Ces méthodes de spectroscopie α ont été appliquées à l'étude simultanée des réactions ^{18}O (d, α) ^{16}N et ^{16}O (d, α) ^{14}N. Des groupes de particules α distants de 70 keV ont été séparés.

L'étude des réactions nucléaires provoquées par des particules chargées présente un certain nombre de particularités qui la distingue nettement de l'étude de sources émettrices de rayons α. Outre le problème de la haute résolution, les difficultés suivantes sont à citer :

1° Des particules de diverses natures : protons, deutons, rayons α sont émises simultanément; il faut pouvoir les distinguer;

2° Un très fort taux de comptage des particules diffusées élastiquement est toujours présent;

3° Les cibles en matière non isolante émettent une grosse quantité d'électrons secondaires et d'ions positifs, d'une énergie allant jusqu'à 100 eV environ;

4° L'énergie des particules varie rapidement en fonction de l'angle d'émission par rapport au faisceau;

5° Cette énergie est dispersée du fait de l'épaisseur de la cible d'une manière qui dépend de l'angle et de l'énergie de bombardement, ce qui impose l'emploi de cibles très minces.

Ces problèmes ont été résolus au cours de l'étude de la réaction ^{18}O (d, α) ^{16}N, que nous avons effectuée à l'aide du Van de Graaff de 2 MeV de l'École Normale Supérieure. Les conditions générales d'utilisation des jonctions *p-n* ont été décrites [1], [2]. Les méthodes suivantes ont été utilisées dans le cas particulier de cette étude.

1. Pour séparer les impulsions dues aux protons énergiques (réaction *d, p*) de celles dues aux rayons α, la jonction a été réalisée dans un matériau de base de type *n* d'une résistivité *r*, de telle sorte que la barrière B ait, dans les meilleures conditions d'utilisation, une épaisseur égale au parcours des rayons α les plus énergiques étudiés, soit de l'ordre de 30 μ. Pour une jonction donnée, on ne peut faire varier l'épaisseur de la barrière d'un facteur supérieur à 2 ou 3, en agissant sur la tension de polarisation V, sans détériorer la résolution. Il faut en effet un champ électrique minimum E_{min} de 2 000 V/cm pour que la collection soit rapide et totale. L'épaisseur de la barrière variant comme $(rV)^{1/2}$, le champ électrique

varie comme $(V/r)^{1/2} \sim B/r$. Il faut donc $r_2 \leq B/E_{min}$. Pour $B = 30\ \mu$, on constate qu'il faut $r \leq 150\ \Omega.\text{cm}$ (type n). Ce type de jonction a été réalisé spécialement pour nous [3]. En effet, la tendance générale actuelle est d'utiliser du silicium de haute pureté. On voit qu'il est souhaitable d'envisager la fabrication de détecteurs dans une gamme de résistivité plus étendue.

2. On ne peut filtrer les particules diffusées élastiquement en aucun cas car l'interposition d'un absorbant sur le passage des particules réduit la résolution. Un amplificateur rapide (6 Mc/s) à seuil doit être utilisé pour l'élimination des nombreuses petites impulsions dues à ces particules.

Fig. I

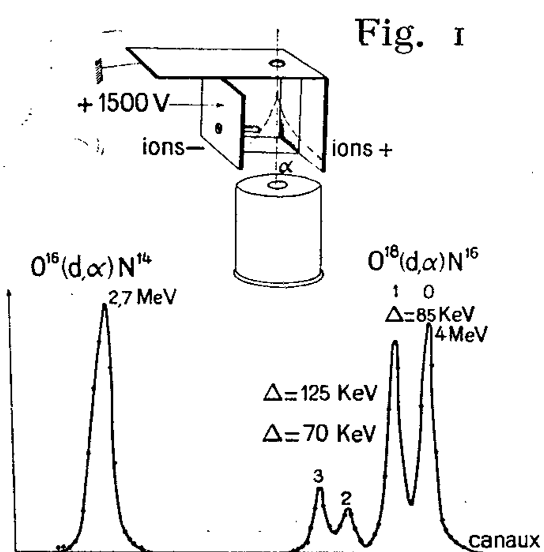


Fig. 2.

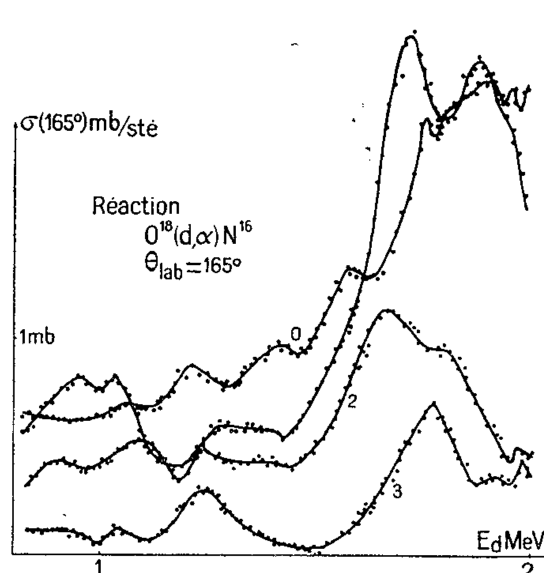


Fig. 3.

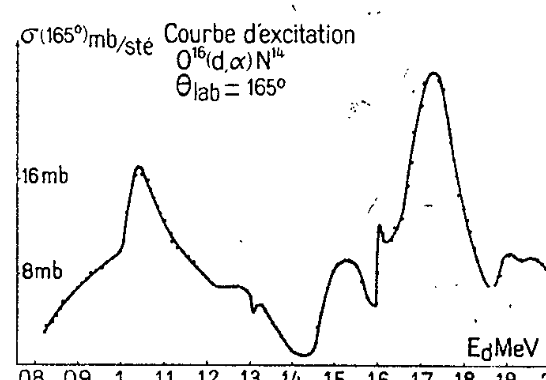


Fig. 4.

La cible doit contenir des noyaux d'un numéro atomique aussi faible que possible : les supports minces en or, etc., doivent être évités.

3. Les ions secondaires endommagent rapidement la jonction [2]; il faut les empêcher d'atteindre sa surface. Il est impossible de filtrer ces ions par une couche mince si l'on veut garder une bonne résolution : si mince que soit une telle couche, elle présente des irrégularités, retient des poussières, etc. L'utilisation d'un anneau de garde pour repousser les électrons se révèle inefficace car les électrons créent des paires d'ions dans le gaz résiduel (à la pression de 5.10^{-5} qui règne d'ordinaire dans les chambres de diffusion) et l'anneau de garde accélère les ions positifs. Ceux-ci sont également émis par la cible elle-même en assez grand nombre. On peut monter la cible sur un support isolé; elle est alors portée automatiquement à un potentiel tel que le courant d'électrons soit annulé par le courant d'ions positifs. L'amélioration est néanmoins insuffisante. Un système de déflexion électrostatique permet en revanche d'éliminer complètement ces ions gênants du faisceau des particules examinées. La figure 1 montre la géométrie; l'électrode portée à la haute tension est blindée par rapport à la cible par l'autre électrode pour éviter d'accélérer les ions. Un champ électrique de l'ordre de 1000 V/cm est nécessaire.

4. L'ouverture angulaire du détecteur doit être faible sinon il se produit un élargissement important des pics. Dans le cas de la réaction $^{18}O\ (d, \alpha)\ ^{16}N$

où la résolution est primordiale, elle doit être inférieure à 1° sous un angle d'observation de 90°. Pour maintenir le taux de comptage suffisant, nous nous proposons d'utiliser des détecteurs en forme de fente; cette géométrie présente un angle solide plus important, mais permet de réduire la variation de l'angle avec le faisceau.

Ces méthodes ont été appliquées à l'étude simultanée des réactions

$$^{16}O(d, \alpha)^{14}N: \quad Q = 3,116\,MeV \qquad et \qquad ^{18}O(d, \alpha)^{16}N: \quad Q = 4,237\,MeV.$$

Cette dernière produit quatre groupes de rayons α correspondant aux niveaux de ^{16}N d'une énergie de 0, 120, 290 et 390 keV. Sa courbe d'excitation n'a jamais pu être étudiée si ce n'est par mesure de la radioactivité de ^{16}N, qui ne donne que la section efficace totale ([4]). Les détecteurs en fente étant encore en cours de fabrication, nous avons tracé la courbe d'excitation à 165°. A cet angle, en effet, l'énergie des particules α varie lentement et une ouverture de 2° permet de séparer les quatre groupes de rayons α distants de 85, 125 et 70 keV. La figure 2 représente un spectre typique. La cible utilisée a été réalisée par oxydation anodique de l'aluminium dans de l'eau enrichie en ^{18}O ([5]). Elle avait une épaisseur de 35 $\mu g/cm^2$ et contenait 80 % de ^{18}O. Les 20 % de ^{16}O ont permis l'étude simultanée de la réaction $^{16}O\ (d, \alpha)\ ^{14}N$. La cible, couverte de 8 $\mu g/cm^2$ d'aluminium, a résisté pendant 30 h à un courant de 1 μA de deutons concentré sur 1 mm^2, sans variation d'épaisseur. Les figures 3 (les courbes 2, 1, 0 ont été décalées respectivement de 0,2; 0,4; 0,6 mbarn pour plus de clarté) et 4 montrent les résultats. Les 120 points ont été obtenus en une seule expérience de 30 h avec plusieurs milliers de coups par pic dans chaque spectre. L'expérience a été répétée deux fois. On conclut à l'existence de niveaux, dans le noyau composé, situés au voisinage des énergies suivantes (en MeV) :

F^{18} : 8,46; 8,67; 8,89; 8,96; 9,07.

F^{20} : 13,20; 13,28; 13,46; 13,76; 13,85; 13,95; 14,03; 14,11.

Le tracé de distributions angulaires permettra de déterminer la position précise et les propriétés de ces niveaux; en effet, une analyse détaillée de l'interférence de résonances larges s'impose.

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) AMSEL, BARUCH et SMULKOWSKI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1468.

(2) *Idem Nuclear Instruments*, 8, 1960, p. 92.

(3) Par la Compagnie L. T. T., Paris.

(4) BOSTROM, HUDSPETH et MORGAN, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1545.

(5) Nous avons réalisé ces cibles à l'Institut Weizmann en Israël qui a fourni le ^{18}O et nous a fait profiter de son expérience en Chimie des isotopes. Le procédé employé fera l'objet d'une publication.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'eau sur la conductibilité des liquides diélectriques.* Note (*) de M. **Noël Félici**, transmise par M. Louis Néel.

On évalue l'énergie électrique d'un ion dans un liquide hydraté, compte tenu de la concentration de l'eau autour de l'ion. On trouve alors une dissociation de l'eau qui répond assez bien aux ordres de grandeur observés sur les liquides désionisés, et qui explique l'influence diverse des pollutions sur les liquides diélectriques selon leur permittivité.

Dans une précédente Note, nous avons indiqué que la constante de dissociation de l'eau en solution diluée dans les liquides diélectriques était beaucoup plus faible que la valeur répondant à la dissociation de l'eau dans l'eau elle-même, mais aussi beaucoup plus forte que ce qu'il serait vraisemblable d'attendre pour l'eau en solution homogène dans le solvant. Ceci peut s'expliquer par la concentration de l'eau dissoute autour des ions, qui diminue leur énergie libre et facilite donc la dissociation, sans que celle-ci puisse jamais être aussi grande que dans l'eau pure.

Soit c_0 la concentration relative en masses très loin de l'ion, $c(r)$ à la distance r de son centre. L'énergie libre de 1 ml de solution concentrée de densité ρ est $(\rho RT/M)\,(c \operatorname{Log} c/c_0 - c + c_0)$. (C'est l'énergie recueillie en diluant réversiblement 1 ml de solution de c à c_0.)

L'énergie électrique pour 1 ml est $e^2/8\pi\varepsilon r^4$ et l'énergie totale de l'ion :

$$\int \left[\frac{\rho RT}{M}\left(c \operatorname{Log}\frac{c}{c_0} - c + c_0\right) + \frac{e^2}{8\pi\varepsilon r^4}\right] dv.$$

Cette énergie est minimale si la dérivée de la fonction intégrée vis-à-vis de c est nulle, soit

$$\frac{\rho RT}{M}\operatorname{Log}\frac{c}{c_0} = \frac{e^2}{8\pi r^4}\,\frac{1}{\varepsilon^2}\,\frac{d\varepsilon}{dc},$$

avec $M = 18$, $\rho = 1$, $r = 1$ Å, $d\varepsilon/dc = 50$, on obtient $\operatorname{Log} c/c_0 \sim 6$. Pour des concentrations d'eau de quelques millièmes, l'ion est donc entouré pratiquement d'eau pure.

Pour évaluer l'énergie de l'ion, il faudrait tirer $c(r)$ de l'équation précédente. On peut obtenir un ordre de grandeur en remplaçant $c(r)$ par une fonction discontinue, égale à 1 de $r = a$ à $r = b$ et c_0 au-delà et en cherchant le minimum en fonction de b.

L'énergie trouvée sera naturellement trop forte.

L'énergie osmotique sera

$$\frac{\rho RT}{M}\left[\operatorname{Log}\frac{1}{c_0} - 1 + c_0\right]\frac{4\pi}{3}(b^3 - a^3).$$

L'énergie électrique :

$$\frac{e^2}{2}\,\frac{1}{\varepsilon_1}\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{b}\right) + \frac{e^2}{2\varepsilon_0 b},$$

ε_1 et ε_0, constantes diélectriques de l'eau et du solvant. On en tire

$$b^4 = \frac{\frac{e^2}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon_1}\right)}{\frac{4\pi\rho RT}{M}\left[\mathrm{Log}\frac{1}{c_0} - 1 + c_0\right]}, \qquad \frac{\frac{e^2}{2}}{\frac{4\pi\rho RT}{M}} = 6{,}6.10^{-30}\,\mathrm{C.\,G.\,S.}$$

Si $c_0 = 10^{-2}$, $\mathrm{Log}\,(1/c_0) - 1 + c_0 = 3{,}6$; avec de l'alcool, $\varepsilon_0 = 24$, $b = 1{,}53.10^{-8}$ cm.

Il faut maintenant choisir le rayon a. On a vu que l'énergie d'un ion dans l'eau était assez bien représentée par $e^2/\varepsilon_1 r_0$, où $r_0 = 1$ Å, par comparaison on en déduit $a = 0{,}5.10^{-8}$ cm; a^3 est négligeable devant b^3, et l'on voit facilement qu'au minimum l'énergie osmotique est le tiers du terme électrique $(e^2/2)\,(1/b)\,[(1/\varepsilon_0) - (1/\varepsilon_1)]$, d'où l'énergie totale

$$\frac{e^2}{2}\left[\frac{4}{3}\frac{1}{b}\left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon_1}\right) + \frac{1}{\varepsilon_1 a}\right].$$

Cette énergie est la même que dans un milieu homogène de constante ε' telle que

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_1}{1 + \frac{4}{3}\frac{a}{b}\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} - 1\right)}.$$

Pour l'alcool à 1 % d'eau, $\varepsilon' = 40$.

La constante de dissociation de l'eau $-\log K' = 10 + 480/40 = 22$ au lieu de 16, différence 6. L'eau serait donc 10^3 fois moins dissociée que dans l'eau pure, ce qui donnerait une conductibilité de l'ordre de $4.10^{-11}\ \Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$ si l'alcool n'était pas dissocié.

Dans un liquide faiblement miscible à l'eau, comme l'éther et surtout l'huile minérale, le problème se présente différemment si le liquide est près du point de saturation. Dans ce cas, l'énergie nécessaire pour séparer l'eau du liquide est très faible (nulle si la solution est en équilibre avec l'eau liquide). Les ions peuvent s'entourer d'une grande quantité d'eau et, à la limite, la dissociation sera comparable à celle observée dans l'eau pure. En enlevant une partie de son eau au liquide saturé, on rendra beaucoup plus grande l'énergie requise pour concentrer l'eau autour des ions : la dissociation diminuera très fortement.

Ces considérations sont bien vérifiées par des mesures sur l'éther désionisé. Lorsqu'il est saturé d'eau (1,3 % à 25° C) sa résistivité est aussi basse que $5.10^9\ \Omega.\mathrm{cm}$. Mais dès que la proportion d'eau descend à quelques millièmes la résistivité monte à 10^{12} et même $10^{13}\ \Omega.\mathrm{cm}$.

Ainsi l'idée d'une concentration de l'eau autour des ions permet de rendre compte du comportement des liquides hydratés désionisés. Elle permet aussi d'expliquer l'influence énorme de l'eau sur les liquides hydrophobes à faible constante diélectrique, en présence de pollutions. On sait que, en l'absence de toute désionisation systématique, ces liquides sont

très sensibles à l'humidité. En leur enlevant une partie de la petite quantité d'eau qu'ils retiennent à l'état brut, on améliore dans d'énormes proportions leur résistivité. Cela s'explique bien par l'effet ionisant de cette eau sur les impuretés électrolytiques. De l'huile ou du benzène, au voisinage du point de saturation en eau, ont une constante diélectrique effective très élevée et ionisent fortement les électrolytes. Bien entendu, la quantité d'électrolyte ionisable est strictement limitée par celle d'eau disponible, puisque chaque ion s'entoure de centaines de molécules d'eau, et que la concentration dans le liquide loin des ions doit rester voisine de la saturation. Au contraire, dès que la constante du liquide atteint 15 ou 20, il est, par lui-même, suffisamment ionisant et la présence d'eau n'est plus, en présence de pollutions électrolytiques, qu'un facteur secondaire.

Ainsi, les liquides diélectriques se divisent en deux classes :

a. Ceux à faible constante ($\leqq 5$), qui ne peuvent ioniser sensiblement les électrolytes en l'absence d'eau. Ils sont très résistants ($> 10^{10}$ à 10^{12} Ω.cm) et l'on améliore beaucoup à l'état brut leur résistivité en les desséchant ($> 10^{13}$ à 10^{14} Ω.cm) comme c'est depuis longtemps connu.

b. Ceux à forte constante ($\geqq 20$), qui sont capables d'ioniser, même en l'absence d'eau. La quantité d'électrolyte ionisable n'y est plus limitée par la proportion d'eau, elle est donc beaucoup plus grande. Ces liquides sont beaucoup moins résistants, à l'état brut, que les précédents ($\sim 10^5$ à 10^7 Ω.cm), et leur déshydratation est peu efficace. Au contraire, leur désionisation donne des résistivités remarquables ($> 10^{10}$ à 10^{11} Ω.cm) même s'ils sont hydratés. On s'aperçoit alors de la faible conductibilité résultant de l'eau elle-même qu'il est évidemment nécessaire d'éliminer pour obtenir le liquide à l'état parfait.

(*) Séance du 1er août 1960.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,*
Institut Fourier, Grenoble.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Méthode de mesure directe des chaleurs de Peltier électrolytiques par microcalorimétrie différentielle.* Note (*) de MM. **Yves Thouvenin** et **Maurice Bonnemay**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'effet Peltier à l'interface de deux phases « purement métalliques » consiste en un dégagement ou une absorption d'une quantité de chaleur lorsqu'un courant le traverse. Un effet analogue existe quelle que soit la nature des phases en contact, en particulier dans le cas de systèmes électrochimiques où le transfert des charges à l'interface s'accompagne de transformations électrochimiques.

Si les premières mesures des « chaleurs de Peltier électrolytiques », dues à Bouty, remontent à 1879, E. Lange et ses collaborateurs [1] obtinrent vers 1930 les seuls résultats importants que nous examinerons brièvement.

Du passage réversible, d'une phase électrochimique à une autre, d'une môle du constituant déterminant la tension d'une telle électrode, résulte un effet de chaleur, ou chaleur latente de transfert. Mais, par suite du passage d'un courant, on doit tenir compte du phénomène de migration électrochimique. De la migration d'une môle d'un constituant, résulte un effet de chaleur local appelé chaleur de transport électrochimique [1], [2].

La chaleur de Peltier électrolytique, somme de ces deux effets thermiques, ne peut être, expérimentalement, séparée d'autres chaleurs irréversibles : chaleur de Joule, chaleur de polarisation, effet Peltier parasite à l'interface fil conducteur-métal de l'électrode, effet Ludwig-Soret, s'il s'établit un gradient de température au sein de la solution électrolytique.

E. Lange mesura ces chaleurs de Peltier électrolytiques par calorimétrie différentielle « isothermo-adiabatique » [3]. Les deux moitiés symétriques d'un calorimètre, servant respectivement de compartiments anodique et cathodique, sont séparés par une thermopile. Lorsque passe un courant d'électrolyse, ces deux compartiments, agités mécaniquement, s'échauffent différemment et l'on compense le déséquilibre par une chaleur de Joule auxiliaire. Par suite, les mesures devaient être faites très rapidement pour éviter une variation trop importante de la température du calorimètre.

Si cette méthode demeure précise, il subsiste deux causes de dissymétrie. Il est pratiquement impossible d'assurer une agitation identique dans les deux compartiments. D'autre part, les chaleurs de polarisation anodique et cathodique ne sont pas égales, puisqu'aux courants d'électrolyse employés (limités inférieurement par la sensibilité du dispositif) correspondent des surtensions supérieures à $\pm$ 5 mV.

Ces remarques nous ont permis de mettre au point une méthode de

mesure directe des chaleurs de Peltier électrolytiques, assez comparable par le principe à la méthode de Lange, mais dont la grande sensibilité permet d'éliminer les différents effets parasites signalés ci-dessus.

Le microcalorimètre E. Calvet ([4]) nous a paru l'instrument approprié à de telles mesures. Nous signalerons seulement que la force électromotrice de la thermopile entourant la cellule d'étude est proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée ou absorbée dans cette dernière. Par conséquent, il est inutile d'agiter le contenu de cette cellule dont les variations de température, pour la sensibilité utilisée, sont de l'ordre du 1/10 000e de degré, donc sans inconvénient (effet Soret, etc.). Il n'est d'ailleurs pas certain que tous les points d'un vase calorimétrique, soumis à l'agitation, soient à la même température à moins du 1/10 000e de degré près.

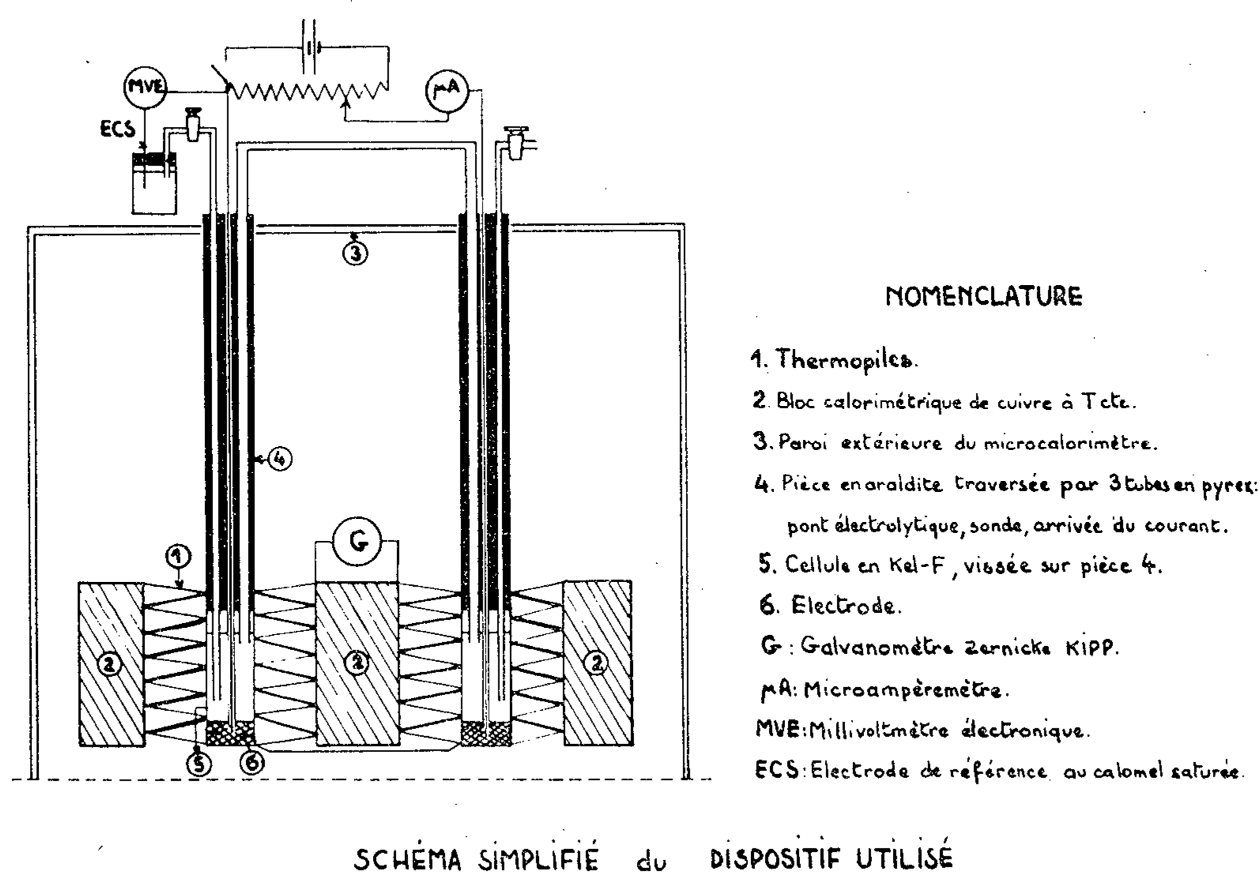


SCHÉMA SIMPLIFIÉ du DISPOSITIF UTILISÉ

Nous utilisons deux de ces cellules (de diamètre 16 mm et de hauteur 80 mm) comme compartiments anodique et cathodique et l'on enregistre la différence des forces électromotrices des deux thermopiles correspondantes à l'aide d'un galvanomètre, lorsqu'un courant traverse la cellule d'électrolyse symétrique ainsi constituée. Une sonde introduite près de chaque électrode permet de suivre, au cours de la mesure, la tension des deux électrodes. Il est de plus indispensable de travailler à l'abri de l'oxygène. A cette fin, les cellules sont parfaitement étanches et remplies sous atmosphère d'azote avant de les introduire dans le microcalorimètre.

Analysons maintenant la conduite d'une mesure sur un exemple précis : électrode d'amalgame de zinc à 7 ‰-solution aqueuse de sulfate de zinc 0,005 N en présence de Na_2SO_4 N comme électrolyte support (augmentant considérablement la conductibilité de la solution). Étant donné la sensibilité de notre appareillage ($0{,}275 . 10^{-6}$ W par millimètre de déviation), le courant d'électrolyse peut être inférieur à 20 μA. L'effet Joule dans

chaque cellule est alors de quelques centièmes de microwatt. Les chaleurs de polarisation anodique et cathodique, identiques dans ces conditions, sont du même ordre de grandeur. Ces effets parasites pourraient être beaucoup plus importants qu'ils seraient éliminés par la mesure différentielle, même s'il existait une petite dissymétrie entre les cellules.

On peut se demander si, par suite de l'absence d'agitation de la solution électrolytique, la polarisation de concentration n'augmente pas avec le temps, de telle sorte que polarisations anodique et cathodique ne seraient plus égales, donc éventuellement gênantes selon leur importance. Des expériences nous ont permis de répondre à cette question. Dans une mesure non différentielle, pour un très faible courant d'électrolyse que nous avons fait passer durant 4 h, et quel que soit le sens du courant, la valeur absolue du débit thermique enregistré reste toujours la même. Par conséquent, la chaleur de Joule et celle de polarisation sont bien négligeables devant l'effet Peltier électrolytique qu'on mesure directement. La mesure différentielle n'est pas alors nécessaire, mais souhaitable car on double l'effet étudié. Pour des courants plus grands, seule une mesure différentielle permet d'obtenir un débit thermique constant avec le temps car, dans de telles conditions, la polarisation n'est plus négligeable.

On peut aussi, au cours d'une mesure différentielle, inverser le sens du courant, ce qui a l'avantage de fournir une déviation totale correspondant alors au quadruple de la chaleur de Peltier, et par conséquent d'employer des courants encore plus faibles à précision égale.

On passe facilement de la mesure expérimentale à la chaleur de Peltier molaire dégagée à l'anode qui, pour l'électrode décrite précédemment, est

$$_{Zn/Zn^{++}}\Pi = +49{,}2 \pm 1{,}5 \text{ kJ}.$$

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) E. LANGE, *Handbuch der Experimentallphysik*, XII, Akad, Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1933.

(2) C. WAGNER, *Ann. Physik*, (5), 3, 1929, p. 637.

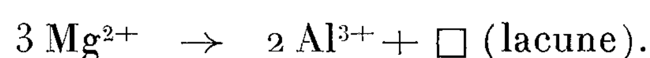
(3) E. LANGE et J. MONHEIM, *Z. physik. Chem.*, A, 150, 1930, p. 177.

(4) On trouvera la description complète, la théorie et les applications de cet appareil dans l'Ouvrage de E. CALVET et H. PRAT, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1958.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation d'une phase intermédiaire métastable au cours de la décomposition d'un spinelle non stœchiométrique.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Lejus** et M. **Robert Collongues**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les spinelles X_2YO_4 peuvent former des solutions solides étendues avec différents oxydes métalliques. Le spinelle $MgAl_2O_4$, par exemple, peut dissoudre à haute température des quantités importantes d'alumine : il se forme alors une solution solide lacunaire suivant le schéma :



$$3\,Mg^{2+} \rightarrow 2\,Al^{3+} + \square \text{ (lacune)}.$$

Par chauffage à basse température de cette solution solide, l'alumine en excès précipite. Dans certains cas, cette précipitation est précédée par l'apparition d'une phase intermédiaire monoclinique (1).

Nous nous proposons, dans cette Note, de préciser les conditions de formation de cette phase, ainsi que ses principales propriétés.

Nous avons tout d'abord déterminé les limites du domaine d'homogénéité de la phase spinelle dans le diagramme d'équilibre alumine-magnésie (2). Les produits sont préparés par la méthode de coprécipitation à l'état amorphe (3) à partir d'un mélange de solutions alcooliques des chlorures d'aluminium et de magnésium. La solubilité de l'alumine négligeable au-dessous de 1100° augmente ensuite notablement : la teneur en alumine de la solution solide passe de 51 % à 1100° à 93 % à la température de fusion aux environs de 2 000° C (*fig.* 1). La dissolution de l'alumine entraîne une contraction importante de la maille du spinelle dont l'arête varie depuis $a = 8{,}081$ Å à la composition stœchiométrique jusqu'à $a = 7{,}94$ Å pour la solution solide limite à la température de fusion.

Nous avons étudié la décomposition à différentes températures d'un cristal de spinelle non stœchiométrique de composition globale 2,7 Al_2O_3, MgO (point représentatif X, *fig.* 1). Ce cristal est préparé par la méthode de Verneuil.

1° Aux températures inférieures à 900°, on n'observe aucune modification de l'échantillon.

2° Par chauffage à des températures comprises entre 900 et 1050° on observe sur le diagramme de Debye-Scherrer l'apparition de nombreuses raies nouvelles correspondant à la formation de la phase monoclinique. Simultanément le paramètre cristallin de la phase spinelle diminue, ce qui indique un appauvrissement de cette phase en alumine. La composition de la phase monoclinique, déterminée par dosage par rayons X, correspond sensiblement à la formule 16 Al_2O_3, MgO. Cette phase précipite sous forme de lamelles orientées, le plan de précipitation étant le plan 311 du spinelle (1).

3° Par chauffage à des températures comprises entre 1050 et 1300°, la phase monoclinique précipite puis se détruit progressivement en donnant

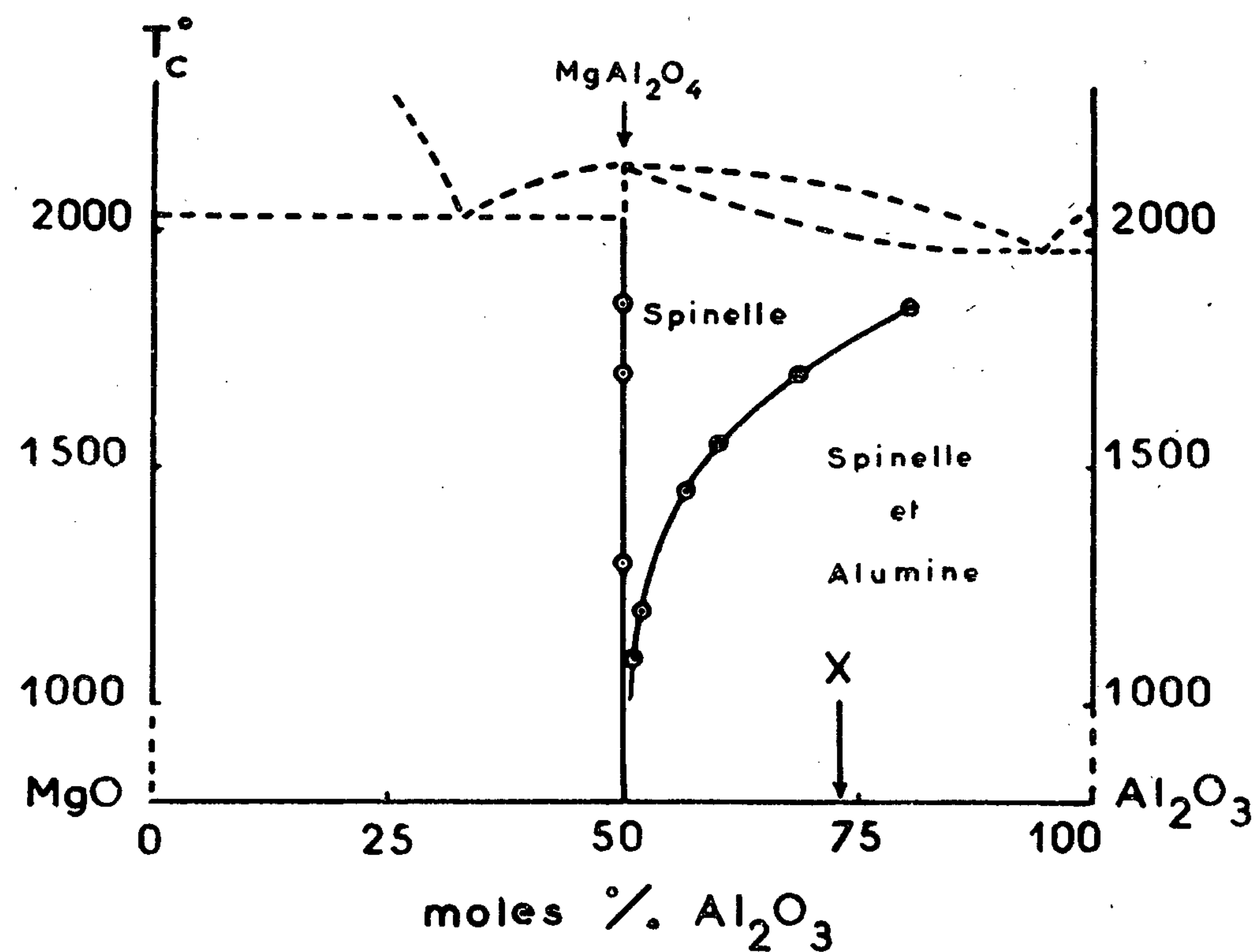


Fig. 1. — Domaine d'homogénéité de la phase spinelle dans le diagramme d'équilibre $MgO-Al_2O_3$.

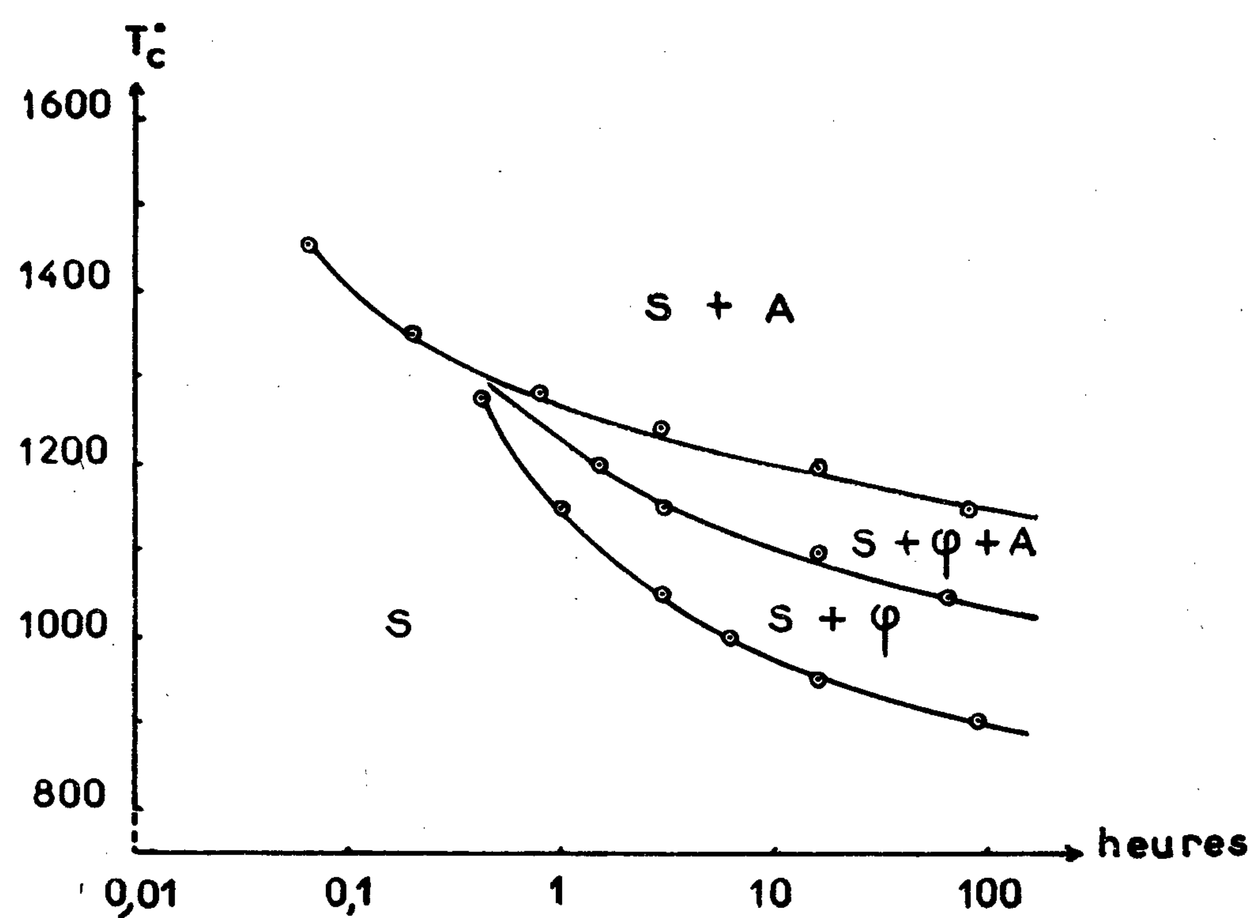


Fig. 2. — Diagramme temps-température-transformation de la décomposition d'un cristal de spinelle non stœchiométrique. S, phase spinelle; φ, phase intermédiaire monoclinique; A, phase alumine.

naissance à l'alumine α. Sa vitesse de décomposition est d'autant plus élevée que la température est plus élevée. L'alumine résultant de la décomposition apparaît sous forme de cristaux aciculaires prenant naissance

aux dépens des lamelles orientées de la phase monoclinique. En aucun cas la phase monoclinique ne peut être régénérée par chauffage à plus basse température : elle constitue donc une phase métastable.

4° Aux températures supérieures à 1300°, on n'observe plus la formation de phase intermédiaire. L'alumine précipite directement à partir du spinelle non stœchiométrique.

Ces résultats nous ont permis d'établir le diagramme temps-température-transformation de la décomposition du cristal de spinelle ([2]) en déterminant pour chaque température le début de l'apparition de la phase intermédiaire et de l'alumine (*fig.* 2).

Nous pensons que la formation de la phase intermédiaire monoclinique permet d'expliquer les variations des propriétés mécaniques du cristal de spinelle mises en évidence par H. Forestier ([4]). Nous avons mesuré la microdureté de l'échantillon après des traitements thermiques à différentes températures : la dureté augmente rapidement, passe par un maximum correspondant à la formation de la phase monoclinique puis diminue lorsque la précipitation de l'alumine commence.

(*) Séance du 1er août 1960.

([1]) H. Saafeld et H. Jagodzinski, *Z. Krist.*, 109, 1957, p. 87; H. Jagodzinski, *Z. Krist.*, 109, 1957, p. 388.

([2]) A. M. Lejus et R. Collongues, Comm. à la Commission des Hautes Températures du C. N. R. S., juin 1960.

([3]) J. Stöcker et R. Collongues, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 431.

([4]) A. Mangin et H. Forestier, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1893.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Quelques aspects des premiers enregistrements magnéto-telluriques obtenus à Garchy dans la gamme des variations très rapides.* Note de M. **Hugo Fournier**, transmise par M. André Danjon.

Les variations magnéto-telluriques très rapides (au-dessous de la seconde) présentent une toute autre allure que les variations dites rapides (au-dessus de la seconde).

Dans une Note récente (1), j'ai décrit les installations d'une station d'enregistrement des variations très rapides du champ magnétique terrestre. J'ai montré qu'un appareillage approprié permettait, avec trois bandes passantes, de couvrir convenablement toute la gamme de périodes allant de 0,02 à 30 s.

A la vitesse d'enregistrement de 60 mm/s, la consommation de papier dépasserait 5 km par jour. Je me suis donc contenté d'enregistrer chaque fois pendant une vingtaine de minutes, mais j'ai réparti mes observations à toutes les heures du jour et de la nuit, et cela durant 4 mois. Il en résulte que je commence à avoir quelque idée de l'aspect statistique de l'allure du phénomène.

Enregistrement du 30 *juillet* 1960 *vers* 15 h 30 T. U. (Réduction aux 2/3).

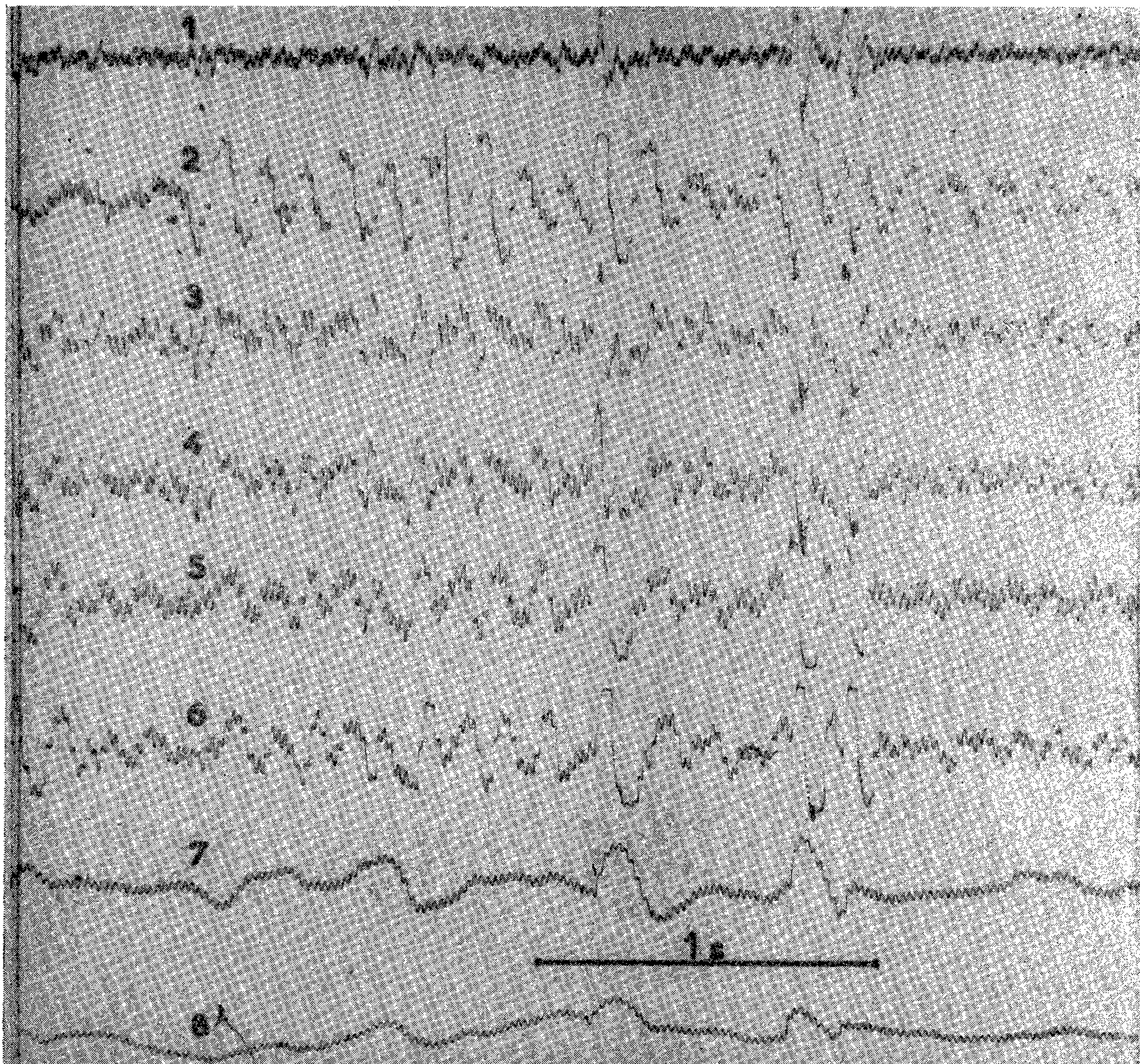
N° de piste.	Type d'appareil.	Orientation,	Milliers de tours ou longueurs.	Constante de temps d'amplification.	Coefficient de réduction du 50 Hz.	Sensibilité sur l'original.
1.........	M_6	E-W	520	3	10	Magnétomètre spécial
2.........	M_5	N-S	120	3	20	0,0025 γ/mm à 0,1 s
3.........	T_G	N-S	162 m	3	100	0,09 mV/km/mm à 0,25 s
4.........	$T_{D(E)}$	N-S	162 m	3	100	
5.........	M_1	E-W	120	3	15	0,0025 γ/mm à 0,1 s
6.........	M_3	E-W	120	3	20	
7.........	M_2	E-W	520	2	22	0,0025 γ/mm à 0,5 s
8.........	M_4	E-W	1 560	1	40	0,0033 γ/mm à 1,5 s

M, magnétomètre; T, ligne tellurique.

Les enregistrements des variations très rapides contrastent avec les enregistrements classiques intéressant les périodes supérieures à la seconde. Alors que ces derniers traduisent l'agitation magnétique bien connue, sont affectés en outre par le cycle diurne, il est frappant de constater l'uniformité et la monotonie des variations très rapides. On n'y retrouve plus ces débuts brusques, ces paroxysmes, ces variations extraordinaires d'amplitude qui caractérisent les enregistrements classiques. En somme, dans la gamme des variations très rapides, les mouvements des spots sont ininterrompus, irréguliers, d'allure aléatoire et ne manifestent, au premier abord, rien qui, dans les changements de rythme ou d'amplitude, puisse fixer l'attention.

On notera cependant, sur l'enregistrement ci-contre, des périodicités

très remarquables de l'ordre de 0,12 s. Sur tous les enregistrements obtenus n'importe quel jour et à n'importe quelle heure, ce genre d'oscillations, dont l'amplitude est de l'ordre du centième ou de quelques centièmes de γ, est toujours présent, ne serait-ce que par trains de cinq à six oscillations se répétant toutes les 3 ou 4 s. Ces oscillations, par ailleurs, sont loin d'être sinusoïdales.



Pour avoir une idée plus précise de la répartition statistique des diverses périodes, j'ai enregistré toute une journée, 50 s chaque fois, et toutes les 15 mn. Le pliage en accordéon de la bande d'enregistrement fait qu'elle se présente sous forme d'un livre qu'on peut examiner par la tranche. L'aspect est alors le même que si, sur les 5,4 km d'un enregistrement véritablement continu on avait prélevé, tous les 200 m, de petites bandes d'un millimètre de large qu'on aurait juxtaposées ensuite par collage. L'effet obtenu est très saisissant. Au-dessus de la seconde, l'agitation du matin est très visible; au-dessous de la seconde, l'intensité des oscillations

nocturnes de 0,12 s n'a pas la même allure suivant les directions Est-Ouest et Nord-Sud.

Comme il fallait s'y attendre, la correspondance magnéto-tellurique ne semble pas souffrir d'exception dans cette bande des variations très rapides. Il est possible d'ajuster les bandes passantes tellurique et magnétique de façon à obtenir des tracés pratiquement superposables.

L'influence du secteur 50 Hz se manifeste par une petite ondulation résiduelle, bien visible sur la figure, malgré le filtrage poussé ou la contre-injection. Bien que l'appareillage soit provisoirement alimenté directement sur le secteur, je suis persuadé que la cause du phénomène est régionale. En effet, ce résidu affecté par le cycle diurne, est nettement plus marqué (le double environ) la nuit que le jour.

J'ajouterai enfin que, sauf précautions spéciales, les magnétomètres à induction se comportent comme des sismographes extrêmement sensibles. Ils sont sensibles à l'agitation microsismique, lorsque les arbres proches sont secoués par le vent. Ils accusent très nettement une explosion de carrière à 50 km de distance, le roulement du tonnerre, le travail d'un bulldozer à plusieurs centaines de mètres, ainsi que le passage, à 3 000 m de hauteur, des avions de ligne quadrimoteurs.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 671.

OCÉANOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur la circulation et les masses d'eau dans le Nord-Est de la mer de Corail.* Note (*) de M. **Henri Rotschi**, présentée par M. Donatien Cot.

Des observations répétées ont été effectuées en mer de Corail (*fig.* 1), à bord de l'*Orsom III*, navire de recherche de l'Institut Français d'Océanie, dépendant de l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer (Rotschi) [1]. Elles permettent de préciser la nature des eaux occupant

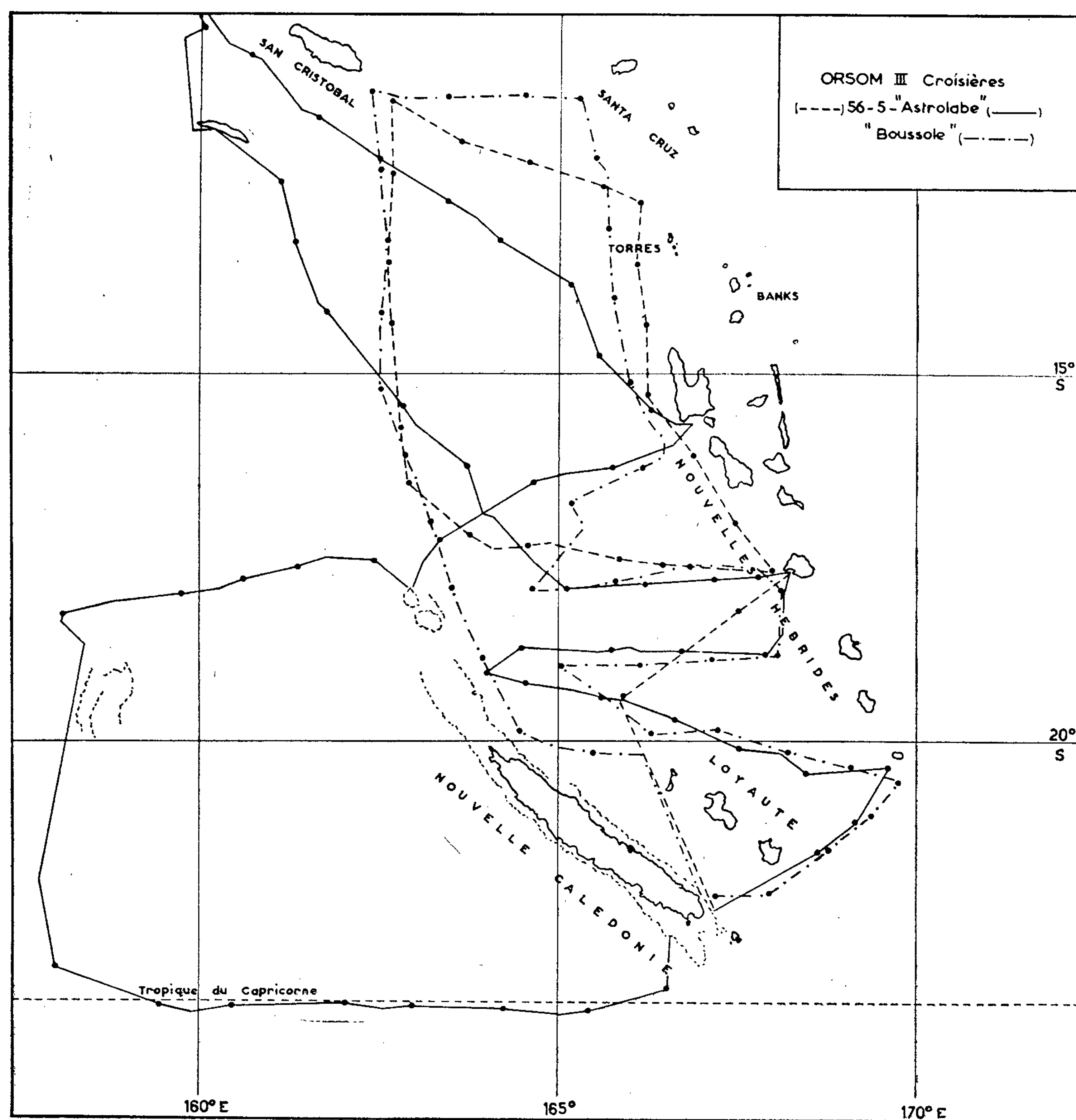


Figure I

les 1 000 m superficiels de la mer, la direction des déplacements géostrophiques de ces eaux et leurs fluctuations au cours de l'année.

En novembre 1958, croisière « Boussole », les eaux superficielles sont fortement influencées par une eau très chaude et peu salée (T = 29° C, S = 34,40 ‰) (*fig.* 2), qui pénètre dans la région à travers le seuil constitué par le Sud de l'archipel des Salomon et celui des Santa Cruz. Cette eau se déplace vers le Sud le long de la dorsale des Nouvelles-Hébrides. Au

contraire, au voisinage de la côte Nord-Est de la Nouvelle-Calédonie, on trouve en surface une eau moins chaude et beaucoup plus salée ($T = 25^{o}$ C, $S = 35{,}80\ ^{0}/_{00}$) qui est formée à partir d'un noyau chaud et très salé ($T = 25\text{-}26^{o}$ C, $S = 36{,}20\text{-}36{,}50\ ^{0}/_{00}$) qu'on rencontre en surface dans le Pacifique tropical sud vers 20° S et 130 ° W. La forme des isohalines suggère un déplacement vers le nord-ouest d'une couche de cette eau. La couche superficielle des 100 premiers mètres environ est donc composée d'un mélange en proportions variant avec la latitude de deux types dont

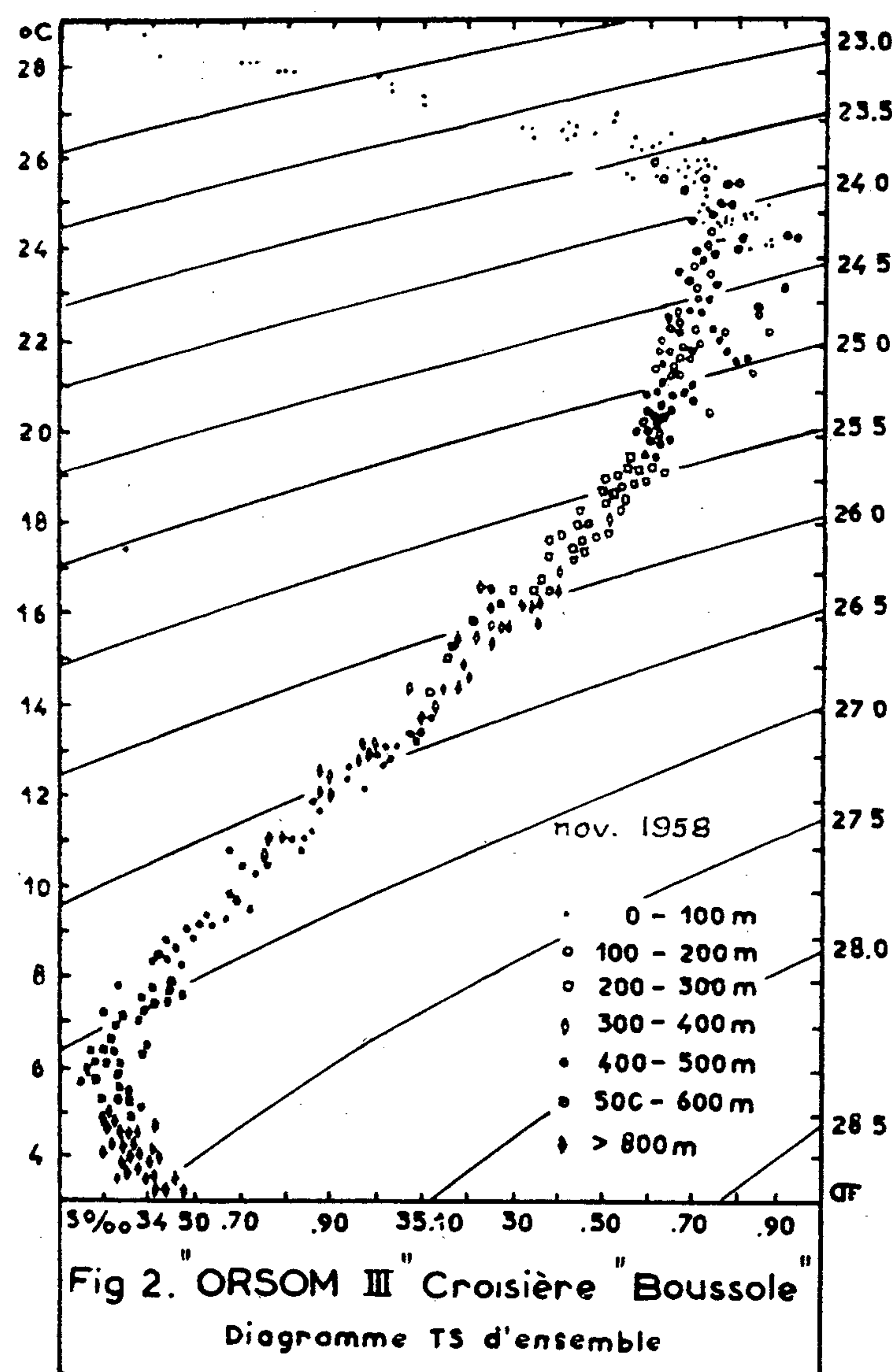


Fig 2. "ORSOM III" Croisière "Boussole"
Diagramme TS d'ensemble

l'un a un caractère équatorial marqué. Au voisinage de 800 m, on rencontre le noyau d'eau Antarctique intermédiaire. Entre ces deux couches le diagramme T-S de la zone de transition est presque linéaire, celle-ci étant formée du mélange de deux eaux types : le type Antarctique intermédiaire et le type du Pacifique tropical sud. La topographie dynamique (*fig.* 3), confirme les conclusions atteintes ci-dessus quant à la circulation dans la région, en cette saison de l'année.

Le diagramme T-S d'ensemble de la croisière « Astrolabe », mai-juin 1958, est très proche de celui de la croisière « Boussole ». On y retrouve, près de la surface, au voisinage des Salomon et jusqu'à la pointe Nord de San Cristobal, une eau chaude et peu salée. Par contre, entre cette île et les Nouvelles-Hébrides du Nord, c'est une eau plus salée qui apparaît

(T = 28° C, S = 35,50 °/₀₀) mais qui est cependant plus chaude et moins salée que celle du Pacifique tropical Sud et du maximum intermédiaire de salinité. Elle n'intéresse qu'un nombre limité de stations toutes situées vers le Nord et elle est probablement de formation locale; enfin, elle est d'une épaisseur moyenne d'une centaine de mètres. A une profondeur supérieure à 100 m on rencontre la couche à maximum intermédiaire de salinité, à partir de laquelle le diagramme T-S est identique pour les deux croisières. La figure 4 donne la circulation géostrophique déduite de la topographie dynamique.

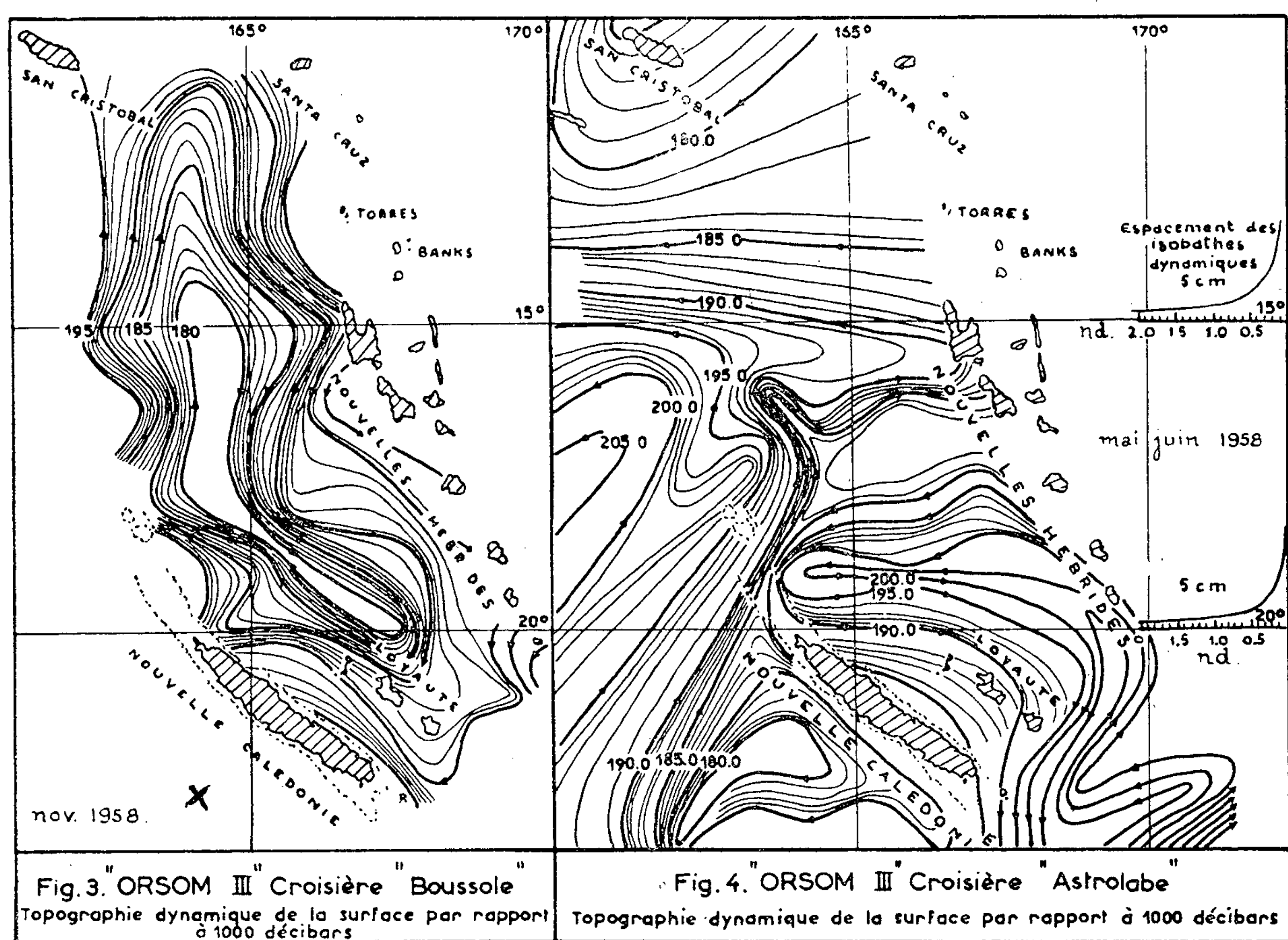


Fig. 3. " ORSOM III " Croisière " Boussole " Topographie dynamique de la surface par rapport à 1000 décibars

Fig. 4. " ORSOM III " Croisière " Astrolabe " Topographie dynamique de la surface par rapport à 1000 décibars

Les volumes transportés vers l'Ouest par la circulation géostrophique dans les 1 000 premiers mètres, entre les Salomon et le Nord de la Nouvelle-Calédonie, sont de l'ordre de 20.10^6 m³/s pour la croisière 56-5 de novembre 1956 et pour « Astrolabe » de novembre 1958.

Les résultats ci-dessus concordent parfaitement avec l'analyse faite par d'autres auteurs et en particulier Rochford (²) et Takahashi (³). Mais surtout, ils révèlent l'existence, en été austral, d'un « vortex contra solem », centré aux environs de 15° S et 165° E; ce dernier est responsable de l'orientation des déplacements qui sont dirigés vers le Sud au voisinage des Nouvelles-Hébrides, et vers le Nord le long de la Nouvelle-Calédonie. Enfin, ils représentent la première contribution française à l'étude hydrologique et dynamique systématique dans cette région du Pacifique.

(*) Séance du 8 août 1960.

(¹) H. Rotschi, *O.R.S.T.O.M.*, *I. F. O.*, Rapp. Sc. nos 5, 8 et 12, 1958-1959.

(²) D. J. Rochford, *C.S.I.R.O.*, Div. Fish. Ocean. Tech. Paper n° 7, 1959.

(³) T. Takahashi, *Mém. Fac. Fish. Kagoshima Univ.*, 7, 1959.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Cucurbitacées. Développement de l'embryon chez l'*Ecballium Elaterium *A. Rich.* Note de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

Chez les *Bryonia* et les *Sicyos*, les formes embryonnaires se rattachaient au type du *Myosurus minimus* au titre de types irréguliers. Chez l'*Ecballium Elaterium*, elles sont régulières, procédant toutes de tétrades de la catégorie A_2, comme chez le *Myosurus*.

Chez deux Cucurbitacées, le *Bryonia dioica* Jacq. [1] et le *Sicyos angulata* L. [2], le développement de l'embryon est identique et cependant il s'agit d'espèces appartenant à des tribus différentes.

Le *Bryonia* et le *Sicyos* se rattachent au type fondamental du *Myosurus minimus* L., représentatif, dans la première période et le premier groupe de la Classification embryogénique [3], du mégarchétype IV. Ce sont des *types irréguliers*, les formes embryonnaires procédant de deux catégories de tétrades, les unes en A_1 et les autres en A_2. Sont particulièrement étroits les rapports entre les formes qui proviennent de tétrades en A_2. En étudiant l'embryogenèse de l'*Ecballium Elaterium* A. Rich nous avons pu découvrir un type remarquable par sa régularité.

Chez l'*E. Elaterium*, les tétrades appartiennent toutes à la catégorie A_2 (*fig.* 3 et 4). A partir de la troisième génération, qui correspond au stade des quadrants (*fig.* 5), un retard intervient dans les divisions au niveau des éléments provenant de la cellule basale du proembryon bicellulaire, *cb*, et surtout de sa cellule fille inférieure, *ci*. Les octants sont disposés régulièrement en deux étages quadricellulaires superposés; à cette quatrième génération, deux étages seulement proviennent de *cb* (*fig.* 6).

Les octants supérieurs prennent des parois anticlines à direction verticale (*fig.* 7, 8 et 10). Les cellules circumaxiales, qui se recloisonnent verticalement et aux dépens desquelles le dermatogène s'isole tout d'abord (*fig.* 9, 11, 13), fournissent le point végétatif de la tige épicotylée; les cellules latérales sont les cellules mères des cotylédons.

Dans les octants inférieurs, le dermatogène s'identifie tout d'abord (*fig.* 7 et 8 et 10 à 12). Les cellules circumaxiales prennent des cloisons habituellement horizontales (*fig.* 13 et 14). Dans certains cas particulièrement réguliers, on peut identifier, dès les stades proembryonnaires, les limites du périblème et du plérome (*fig.* 17). Cependant il est souvent malaisé de suivre la marche exacte des divisions, en raison de l'épaississement considérable qui se produit en *l'*.

La cellule intermédiaire, *m*, de la tétrade est une cellule hypophysaire qui, après un premier cloisonnement vertical ou oblique, suivi d'autres cloisonnements surtout obliques ou horizontaux, produit les initiales de l'écorce de la racine et le primordium de la coiffe. Dans les formes embryonnaires, les initiales de l'écorce au sommet radiculaire sont finalement disposées en deux étages superposés (*fig.* 18). La cellule *ci* se divise tardivement en deux éléments *n* et *n'*, situés l'un au-dessus de l'autre (*fig.* 7 et 12); ceux-ci peuvent se cloisonner une fois verticalement (*fig.* 8, 10, 11 et 13) ou rester indivis (*fig.* 17). En tout cas, le suspenseur est très réduit, court et filiforme.

La découverte, chez les Cucurbitacées, d'un type particulièrement régulier du développement embryonnaire démontre définitivement qu'il existe les plus étroites affinités entre les Cucurbitacées d'une part et les

Renonculacées d'autre part. Van Tieghem ([4]) avait parfaitement défini cette parenté en faisant des Cucurbitales une alliance, à périanthe double avec corolle gamopétale et ovaire infère, de l'ordre des Renonculinées; notons qu'il groupait, dans ses Renonculinées, toutes les Dicotylédones à ovule bitégumenté et à nucelle persistant. R. Souèges, pour sa part, se basant sur l'embryogénie de la Bryone, concluait qu'il fallait remonter aux groupes primitifs se rapportant au type embryonomique des Ranales pour trouver le secret de l'origine des Cucurbitacées ([1]). Peut-être la famille est-elle particulièrement apparentée aux Passifloracées ou aux Caricacées

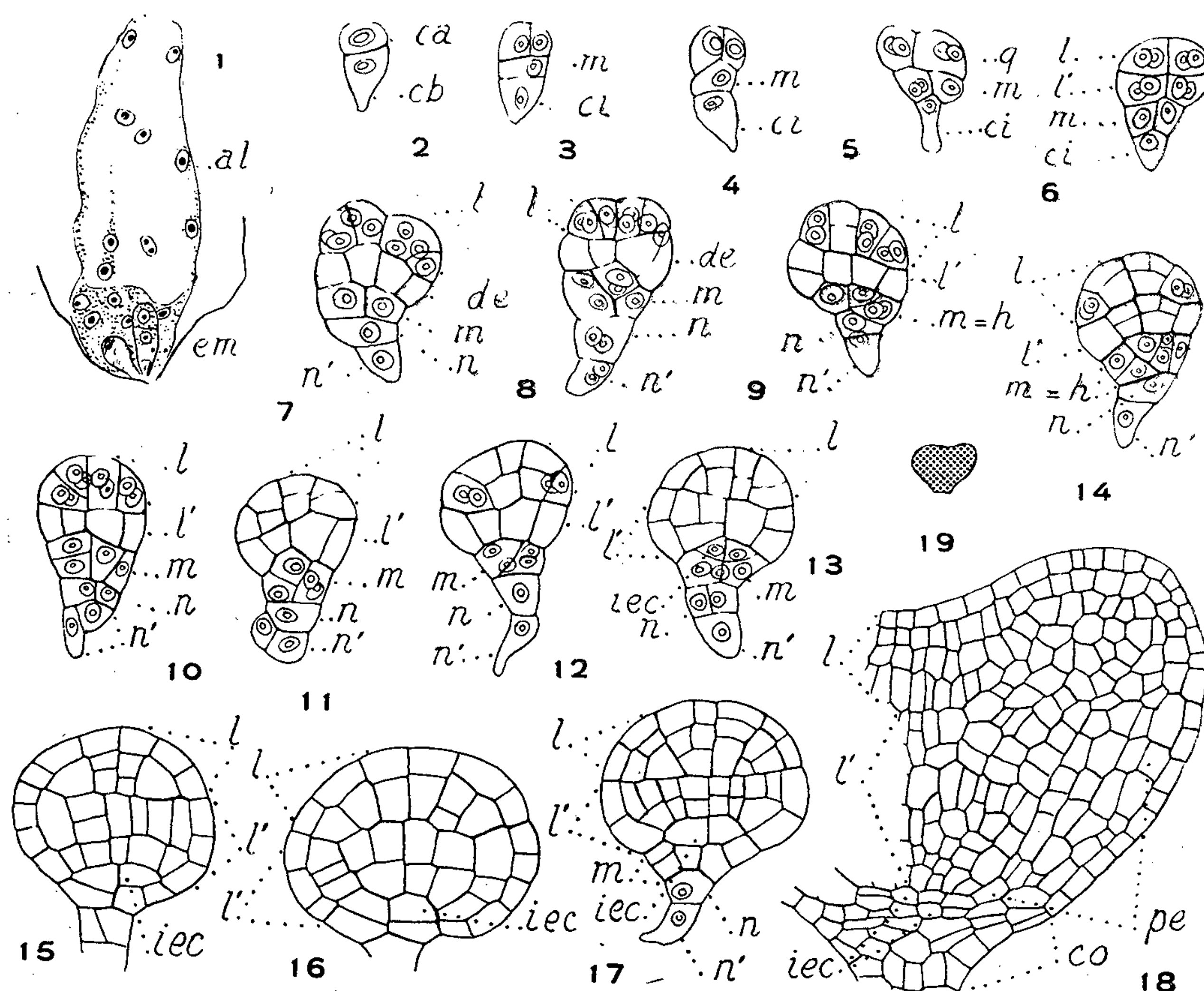


Fig. 1 à 19. — *Ecballium Elaterium* A. Rich. — Les principaux termes du développement de l'embryon. — En 1, albumen jeune; en 19, schéma de l'embryon dont les détails sont figurés en 18. *al*, albumen; *em*, embryon; *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellules filles de la cellule basale; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *q*, quadrants; *l*, octants supérieurs ou partie cotylée; *l'*, octants inférieurs ou partie hypocotylée; *h*, hypophyse; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *iec*, initiales de l'écorce au sommet radiculaire; *co*, coiffe. G × 370; 290 en 18 et 35 en 19.

dont on ignore malheureusement l'embryogénie. On sait cependant que les Bégoniacées ([5]) et les Datiscacées ([6]) qu'on rapproche souvent des Passifloracées appartiennent, comme les Cucurbitacées, à la famille embryogénique du *Myosurus*.

La connaissance de l'embryogénie des Cucurbitacées pourrait également permettre une classification meilleure du groupe, car les critères invoqués dans l'établissement des tribus et des sous-tribus sont tirés souvent de variations assez peu importantes de l'androcée. Il est certain, par exemple, que l'*Ecballium*, par le comportement de sa cellule basale, se rapproche beaucoup de la Bryone dioïque, mais qu'il en diffère fortement par son type

embryonomique régulier et surtout par ce fait que la loi des nombres est respectée aux deux premières générations seulement, c'est-à-dire pendant une génération de moins que chez la Bryone. Le *Sicyos angulata*, type irrégulier, se distingue des deux autres espèces par un suspenseur particulièrement massif. En tenant compte de l'existence de types réguliers et irréguliers, des variations dans la loi des nombres, de la forme du suspenseur, peut-être arrivera-t-on à substituer un jour, à une classification assez artificielle, un système reposant sur des différences d'ordre beaucoup plus profonds, puisqu'ils se révèlent aux premiers stades de la vie de la plante, encore incluse dans ses enveloppes séminales.

(1) R. Souèges, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 227.

(2) P. Crété, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 456.

(3) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 3e fasc. : partie spéciale : *première période du système*, Paris, 1948.

(4) Ph. Van Tieghem, *Éléments de Bot.*, 4e édit., 1906, II, p. 530.

(5) R. Souèges, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 534.

(6) P. Crété, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1082.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Quelques considérations sur l'origine de l'énergie utilisée pour la condensation du glucose en saccharose par les feuilles de Blé.* Note de M. **Jean-Loup Bomsel**, présentée par M. Raoul Combes.

La synthèse du saccharose dans des feuilles de Blé infiltrées avec une solution de glucose est accélérée par la lumière. L'abaissement de la tension d'oxygène ralentit cette synthèse à l'obscurité, mais pas à la lumière. L'énergie utilisée serait fournie par des oxydations à l'obscurité, et par photophosphorylation à la lumière.

J'ai déjà montré [1] qu'on pouvait utiliser la technique d'infiltration pour mesurer la vitesse de synthèse du saccharose dans les feuilles de Blé. J'ai utilisé cette technique pour étudier l'influence de la lumière sur cette synthèse.

Des échantillons constitués de 20 limbes n° 1 de Blé Hauter's II prélevés dans un semis de 14 jours sont infiltrés simultanément, à l'obscurité, avec une solution de glucose 0,3 M. Les échantillons sont ensuite fixés, et l'on dose leur teneur en saccharose. Les fixations sont échelonnées dans le temps. Après la fixation d'un premier échantillon, une partie des autres échantillons infiltrés est éclairée à l'aide d'une batterie de tubes luminescents produisant au niveau des feuille un éclairement de 3 500 lux environ.

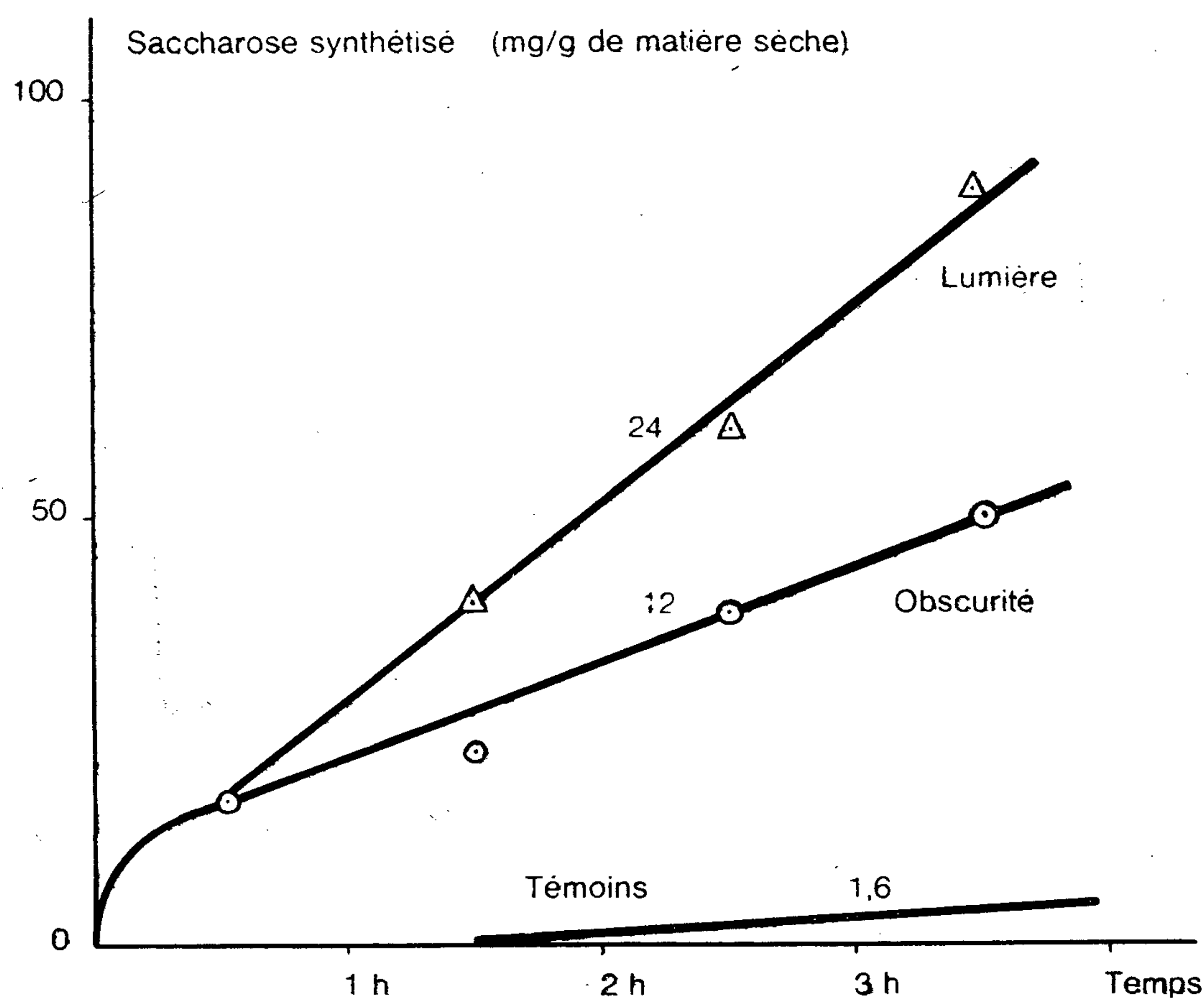
On a reporté sur le graphique ci-joint l'augmentation de la teneur en saccharose des différents échantillons (différence entre la teneur en saccharose d'un échantillon infiltré et celle de l'échantillon non infiltré fixé au début de l'expérience) en fonction du temps écoulé entre le moment de l'infiltration et celui de la fixation. Les points expérimentaux se situent sur des droites dont la pente représente la vitesse de synthèse du saccharose dans les conditions d'éclairement données. Il apparaît que la lumière accélère beaucoup la synthèse du saccharose, la vitesse de cette synthèse passant de 12 mg de saccharose synthétisé en 1 h pour 1 g de matière sèche de feuille à l'obscurité, à 24 mg de saccharose synthétisé en 1 h pour 1 g de matière sèche de feuille à la lumière. Notons que ce surcroît de saccharose synthétisé à la lumière est de beaucoup supérieur à la quantité de saccharose qui pourrait provenir de la fixation photosynthétique du gaz carbonique, l'intensité de ce phénomène n'étant, dans les conditions de cette expérience, que de 1,6 mg de saccharose synthétisé en 1 h pour 1 g de matière sèche de feuille.

Pour expliquer cette action de la lumière sur la synthèse du saccharose on peut mettre en cause deux types de phénomènes :

1° L'augmentation de la perméabilité cellulaire sous l'influence de la lumière, comme le supposent Phillis et Mason [2], ce qui aurait pour effet d'introduire une plus grande quantité de glucose vers les lieux de synthèse du saccharose, à l'intérieur des cellules, et ainsi favoriserait cette synthèse.

2° L'utilisation comme source d'énergie pour la synthèse du saccharose des liaisons ∼ P (de l'ATP par exemple). A l'obscurité, celles-ci pourraient se former aux dépens de l'énergie libérée par les oxydations respiratoires. A la lumière, elles pourraient résulter directement de la photophosphorylation, selon l'un des schémas indiqués par Arnon ([3]).

Cette dernière manière de voir est confirmée par les expériences de synthèse du saccharose semblables à celle qui est décrite ci-dessus, mais où l'on fait varier la tension d'oxygène dans l'atmosphère qui environne les feuilles. Dans de telles expériences, les effets de l'abaissement de la



Synthèses du saccharose dans des feuilles infiltrées par une solution de glucose 0,3 M, et placées à la lumière ou à l'obscurité (les nombres placés au-dessus des courbes représentent les vitesses de synthèses correspondantes exprimées en milligrammes de saccharose synthétisé en 1 h pour 1 g de matière sèche du matériel végétal).

La courbe inférieure représente l'évolution de la teneur en saccharose dans des feuilles infiltrées d'eau distillée et placées à la lumière.

tension d'oxygène sont très différents selon qu'on opère à la lumière ou à l'obscurité :

— A l'obscurité, la vitesse de synthèse est dans une grande mesure dépendante de la tension d'oxygène; la vitesse de synthèse est ralentie par rapport à la vitesse observée dans l'air quand la teneur en oxygène de l'atmosphère s'abaisse à 10 %; elle est très faible, sinon nulle, quand le pourcentage d'oxygène est amené à 5 %. Ceci tend à prouver qu'à l'obscurité l'énergie utilisée pour la synthèse du saccharose provient exclusivement de la respiration. Les données relatives à ces expériences seront précisées dans un prochain article.

— A la lumière, au contraire, l'abaissement de la tension d'oxygène n'a pratiquement pas d'influence sur la vitesse de synthèse du saccharose; en particulier, la synthèse est aussi rapide dans l'azote pur que dans l'air. Il semble donc qu'à la lumière la totalité de l'énergie utilisée pour la synthèse du saccharose provienne de la photophosphorylation. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par Maclachlan et Porter sur le tabac (4), montrant que la lumière pouvait remplacer les oxydations en tant que source d'énergie pour des synthèses.

L'intervention de l'adénosine triphosphate dans la synthèse du saccharose, tant à la lumière qu'à l'obscurité, a été confirmée par des expériences d'inhibition par le dinitrophénol dont les détails seront précisés dans une prochaine publication.

(1) J. L. Bomsel, *Rev. Gén. Bot.*, 1960 (sous presse).
(2) E. Phillis et T. G. Mason, *Ann. Bot.*, 47, 1933, p. 585.
(3) D. I. Arnon, *Nature*, 184, 1959, p. 10.
(4) G. A. Maclachlan et H. K. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, B, 150, 1959, p. 460.

(*Laboratoire de Biologie végétale,
Station expérimentale du Froid, Bellevue, C. N. R. S.*)

ENTOMOLOGIE. — *Sur la biologie de l'*Hydraphænops ehlersi *Ab.* (*Coléoptère Trechinæ*). *Description de la larve du premier stade.* Note de Mme **Sylvie Deleurance**, transmise par M. P.-Pierre Grassé.

Biologie. — Une des quatre femelles d'*Hydraphænops ehlersi* Ab. mises en élevage au Laboratoire souterrain de Moulis (Ariège) au mois de novembre 1959 a pondu 2 œufs, l'un en décembre, l'autre en février. Seul ce dernier a éclos, en mai. La larve est vive et très hygrophile. Comme l'imago, elle manifeste un comportement typique d'endogé. Signalons qu'elle supporte sans dommage l'immersion temporaire. Elle s'alimente et doit subir au moins une mue.

Morphologie. — La larve est conforme au type morphologique des Trechinæ; elle ne s'en distingue par aucun caractère saillant. Nous en donnons une description rapide.

De taille (3 mm) relativement grande par rapport à l'imago, cette larve possède peu de réserves ([1]). Elle est dépigmentée et aveugle.

La tête, moyenne, est un peu plus large que longue. Ses côtés, subparallèles s'incurvent légèrement dans la région collaire. Suture épicrâniale très courte; les frontales bien ouvertes. Pièces buccales développées; mandibules et maxilles aussi longues que la tête. Antennes grêles de quatre articles; la vésicule hyaline, cylindrique, est presque aussi grande que l'article 3. La forme du nasal nous apparaît comme le seul caractère spécifique. Sa marge antérieure, très obtuse, est presque rectiligne. On y distingue un lobe médian à six denticules, très peu saillant, flanqué de deux petits massifs crénelés (de deux à quatre dents). Les mandibules sont minces; le rétinacle long et gracile. Les maxilles ont un palpe de cinq articles. Sur la marge interne du stipe, on aperçoit une rangée de 13 courtes soies.

En ce qui concerne le reste du corps, on signalera simplement les cerques, aussi longs que le tube anal.

Remarques. — *a.* On observera que l'œuf et la larve sont de taille relativement grande par rapport à l'imago. Comparés à ceux du *Trichaphænops* et de l'*Aphænops*, ils occupent une position intermédiaire. Ce caractère donne à penser que le cycle évolutif de la larve pourrait subir un début de contraction. La phase alimentaire notamment, devrait être réduite.

b. Le nombre des ovarioles, chez l'*Hydraphænops ehlersi*, est de deux par ovaire, comme chez le *Geotrechus orpheus* Dieck. Mais ce dernier pond des œufs oligolécithes. La réduction du nombre des ovarioles ne va donc pas nécessairement de pair avec la *production* d'œufs riches en vitellus. On a vu que chez les Bathysciinæ, le nombre des ovarioles restait invariable, quel que soit le type d'œuf pondu ([2]).

c. Du point de vue morphologique, on relève peu de différences avec les larves épigées. Ce phénomène est général chez les Trechinæ étudiés. Ils s'opposent en cela aux Bathysciinæ troglobies. Seule, la larve d'*Aphænops* présente des caractères particuliers. Or, elle paraît être la seule à subir une importante modification du cycle évolutif dans le sens de la contraction. Notons, que si nos élevages confirmaient ce dernier point, son cycle évolutif serait du type *Diaprysius*, au cours duquel la larve ne s'alimente plus, mais mue encore.

(1) Beaucoup moins que l'*Aphænops*, mais plus que le *Trichaphænops*.

(2) S. DELEURANCE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 752.

BIOPHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur les propriétés électriques du sel de sodium de l'acide désoxyribonucléique.* Note (*) de MM. **Pierre Douzou, Jean-Claude Francq, Joseph Polonsky** et **Charles Sadron**, présentée par M. Francis Perrin.

Les auteurs ont étudié l'effet de la teneur en eau des échantillons en expérience; ils montrent que les phénomènes d'hystérésis déjà signalés dans une précédente Note semblent liés à la structure ordonnée des ensembles de macromolécules de DNA (forme A) telle qu'elle apparaît dans les diagrammes de rayons X.

Dans une précédente Note (1) il a été rapporté que des pastilles formées en comprimant modérément, entre deux électrodes planes, des fibres de désoxyribonucléate de sodium (Na-DNA), montrent, lorsqu'on les soumet à une tension alternative de 50 c/s, une polarisation qui se manifeste par des cycles d'hystérèse comparables à ceux qu'on observe sur des substances ferroélectriques classiques (2).

Étant donné l'importance (3), (4) de l'influence de leur teneur en eau sur la structure des fibres de DNA, nous nous sommes préoccupés de déterminer l'influence de ce paramètre sur les propriétés mesurées.

1. *Conditions d'expérience.* — *a.* Les fibres de Na-DNA ont été finement dilacérées, puis soigneusement hydratées. L'échantillon a été ensuite ramené à une teneur en eau déterminée en le plaçant dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau à une humidité relative connue. La pastille ou le film homogène et translucide obtenu par évaporation étaient ensuite placés entre des électrodes planes de platine poli. La teneur en eau était déterminée par pesée.

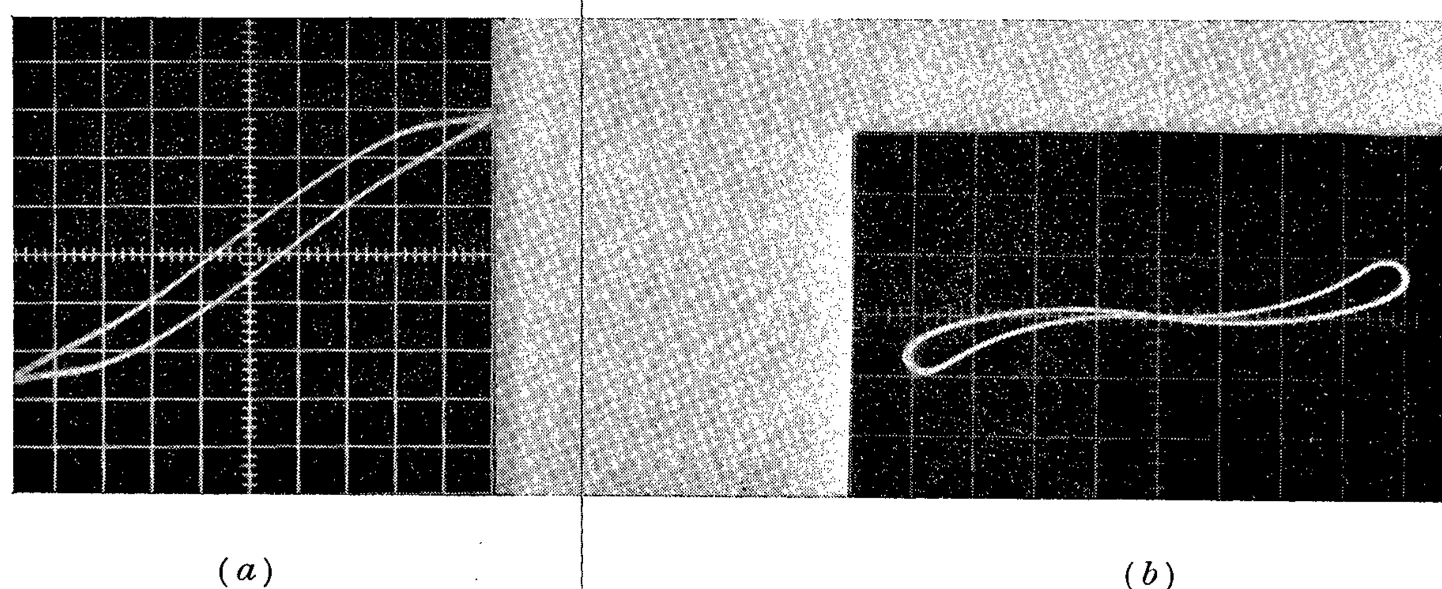
b. On constate que reste sans effet l'éventuelle présence d'oxygène ou d'un film de vapeur d'eau sur la face interne des électrodes en plaçant l'ensemble pastille-électrodes dans un vide de 2 mm Hg pendant quelques minutes. On s'assure que, pendant ce court laps de temps, l'échantillon ne s'est pas notablement déshydraté.

c. Dans le domaine des fréquences exploré (50 c/s à quelques kilocycles par seconde), les expériences ont été conduites avec le même type de montage que celui qui a été utilisé précédemment mais, en raison de l'importance de l'angle de perte quand la teneur en eau est notable, on a utilisé, en outre, un montage différentiel réalisé soit selon des schémas déjà connus (5), (6), soit selon un schéma original (7). Avec ces dispositifs il est possible d'éliminer les effets de capacité et de résistance linéaires de telle sorte que le cycle enregistré à l'oscillographe correspond seulement aux effets non linéaires éventuellement provoqués par l'échantillon en expérience. En outre, un tel montage permet d'éliminer des erreurs possibles provenant de la présence d'harmoniques dans le champ appliqué.

2. *Résultats.* — *a.* On constate que le Na-DNA complètement déshydraté se conduit comme un isolant classique. Les phénomènes de non-linéarité commencent à apparaître lorsque la teneur en eau atteint environ 20 % et les cycles d'hystérèse sont les plus nets pour des teneurs voisines de 40 % d'eau. Au-delà de 50 %, l'échantillon est trop conducteur pour que les observations puissent être interprétées avec la précision suffisante.

La figure 1 montre un cycle obtenu avec le montage direct (1 *a*) et le même cycle obtenu avec le montage différentiel (1 *b*).

La polarisation maximale résiduelle évaluée sur le cycle différentiel est la plus grande quand la teneur en eau est au voisinage de 40 % et sa grandeur est alors de l'ordre de quelques dixièmes de microcoulombs par centimètre carré.



(*a*) (*b*)

Fig. 1. — Cycles du DNA.
a. Mesure directe. *b.* Mesure par méthode différentielle.

Rappelons que ces résultats sont obtenus pour des fréquences de l'ordre de 50 c/s pour lesquelles la constante diélectrique apparente atteint des valeurs de plusieurs milliers. Cette dernière tombe à des valeurs inférieures à 10 quand la fréquence atteint quelques kilocycles par seconde.

b. L'apparition vers 50° C d'une transition attribuée à un point de Curie [1] paraît en fait relever de la déshydratation.

c. Enfin nous avons soumis à la même expérimentation divers polyélectrolytes en chaîne tels que le polyphosphate de sodium, la carboxyméthylcellulose, l'acide polyadénylique, sans pouvoir mettre en évidence l'existence de cycles d'hystérèse.

3. *Conclusion.* — De ce qui précède on peut tirer les conclusions suivantes :

a. L'hystérèse diélectrique affecte sélectivement le Na-DNA parmi des polyélectrolytes de nature voisine (l'étude du RNA et des nucléoprotéines est en cours).

b. Elle se manifeste au mieux pour des teneurs en eau correspondant à celles pour lesquelles on observe une cristallisation dans le système

monoclinique, les double-hélices moléculaires étant assemblées selon un réseau hexagonal compact (4).

c. L'hystérèse ne se manifeste que pour des fréquences inférieures à quelques kilocycles par seconde et demande un délai d'établissement. Tout se passe comme si les domaines excités avaient des dimensions de l'ordre de celles des molécules de DNA.

d. Anormalement élevée aux basses fréquences, la constante diélectrique s'effondre pour des fréquences de quelques kilocycles par seconde et ce résultat semble être en accord avec les caractères qu'on peut prévoir pour des milieux composites de diélectriques et de conducteurs ioniques (8), (9).

e. La constante diélectrique aux basses fréquences — constante apparente — est alors la résultante des effets diélectriques proprement dits et des effets de conduction ionique. Ce sont ces effets de conduction qu'il convient d'évaluer pour tirer des expériences que nous venons de rapporter les caractéristiques diélectriques des double-hélices du DNA.

Mais avant de pouvoir interpréter le cycle de la figure 1 *b* à partir de la férro- ou de l'antiférroélectricité des hélices de DNA et de leur assemblage ordonné, de nouveaux travaux — d'ailleurs en cours — doivent être menés à bonne fin.

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) J. Polonsky, P. Douzou et C. Sadron, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3414.

(2) Il convient de rappeler ici que Duchesne-Monfils (10) avaient, à la suite de l'examen des propriétés de leur spectre radioélectrique, annoncé que le DNA et ses dérivés devaient être piézoélectriques.

(3) R. E. Franklin et R. G. Gosling, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 151.

(4) R. Langridge, H. R. Wilson, C. W. Hogper, H. F. Wilkins et L. D. Hamilton, *J. Molecular Biology*, 2, 1960, p. 19.

(5) H. Diamánt, K. Drenk et R. Pepinsky, *Rev. Scient. Instr.*, 28, 1957, p. 1.

(6) W. G. Merz, Communication privée.

(7) J. Polonsky (non publié).

(8) G. I. Skanavi et A. J. Demeshina, *J. Phys. Theor. et Exp. U. R. S. S.*, 19, 1949, p. 3.

(9) Chester T. O'Konski, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 605.

(10) J. Duchesne et A. Monfils, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 749.

(Pierre Douzou et Jean Claude Francq, *Section technique de Recherches et d'Études des Services de Santé des Armées, Paris;*

Joseph Polonsky, *Compagnie Générale de T. S. F., 132, avenue de Clamart, Issy-les-Moulineaux;*

Charles Sadron, *Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE BIOLOGIQUE. — *Essais de cytochimie ultrastructurale. Digestion par la ribonucléase.* Note de Mlle **Élizabeth Leduc**, MM. **Guy de Thé** et **Wilhelm Bernhard**, transmise par M. Robert Courrier.

Dans des coupes semi-fines de tissus fixés au formol, inclus dans un plastique hydrosoluble et soumis à l'action de la ribonucléase, la basophilie du cytoplasme, démontrée par la coloration avec le bleu de méthylène ou la gallocyanine, disparaît. Dans les coupes ultrafines parallèles, examinées au microscope électronique, les grains RNP semblent rester intacts.

Dans une publication précédente (1), nous avons rapporté que l'ergastoplasme est attaqué par des acides hydrolysants, mais ne l'est pas par la ribonucléase. Cette Note est destinée à montrer qu'avec une plus forte concentration de l'enzyme la basophilie du cytoplasme peut être abolie, tandis qu'au microscope électronique les grains de Palade restent comparables à ceux des coupes témoins.

1. *Matériel et méthode.* — 1° Des fragments de pancréas de rat normal sont fixés au formol à 10 %, pH 7,2, pendant 15 mn à 3 et 20° C, et inclus dans le polyépoxyde hydrosoluble, *x* 133/2097 « Ciba » (2) selon une modification de la méthode introduite par Stäubli (3).

2° Les coupes semi-fines d'environ 2,5 μ d'épaisseur, et les coupes ultrafines parallèles, sont incubées pendant 24 h à 37 et 54° C dans la solution enzymatique et la solution témoin selon les techniques indiquées ailleurs (1), (4).

3° La ribonucléase est employée à la concentration de 0,7 à 1 %, dissoute dans l'eau, et ajustée à pH 7 avec de la soude 0,01 M. L'eau seule, sans enzyme, ajustée à pH 7 avec de la soude, sert de témoin.

4° Après incubation, les coupes semi-fines sont colorées pendant 1 h au bleu de méthylène 1 % ou pendant 24 h à la gallocyanine-alun de chrome et mises sur lames pour l'examen au microscope optique. Les coupes ultrafines sont colorées, soit pendant 5 h à la gallocyanine, soit 1 h à l'acétate d'uranyl 5 %, ou examinées au microscope électronique sans coloration.

2. *Observations.* — 1° Dans les coupes semi-fines, incubées pendant 24 h dans la solution témoin à 37 ou 54° C, le cytoplasme est fortement coloré par le bleu de méthylène (*fig.* 1), et plus légèrement, par la gallocyanine (*fig.* 5).

2° Cette basophilie diminue nettement après 24 h d'incubation dans la ribonucléase à 37° C, mais des traces de couleur persistent souvent. Par contre, après l'incubation à 54° C, la coloration du cytoplasme a presque toujours totalement disparu (*fig.* 2, 6); quelquefois, un groupe de cellules garde une trace de couleur.

3° Dans les coupes ultrafines examinées au microscope électronique, après coloration par *l'acétate d'uranyl*, les grains de Palade sont toujours très nettement visibles, soit dans les témoins (*fig.* 3), soit après digestion à la ribonucléase (*fig.* 4) même quand les coupes semi-fines, parallèlement digérées, ne montrent aucune trace de basophilie cytoplasmique.

4° La coloration des coupes ultrafines témoins par la *gallocyanine* est variable; habituellement les grains de Palade y sont mieux visibles que dans les coupes semblables non colorées, mais moins nets qu'après l'acétate d'uranyl (*fig.* 7). Après l'incubation des coupes ultrafines à la ribonucléase, la coloration des ribosomes par la gallocyanine peut être identique à celle des contrôles (*fig.* 8), mais parfois, elle est moins forte. Dans ce dernier cas, la différence entre les coupes digérées et leurs témoins n'est pas suffisamment nette pour être utilisée dans l'expérimentation.

Discussion. — Dans une Note précédente ([1]), il a été rapporté que la ribonucléase à 0,1 et 0,2 % à 37 et à 54° C ne fait pas disparaître la basophilie dans les coupes de tissus incluses dans le polyépoxyde hydrosoluble. Or, on constate qu'une concentration plus élevée de l'enzyme diminue la basophilie du cytoplasme à 37° C, et peut l'abolir à 54°. (La ribonucléase est une des rares enzymes qui puisse soutenir des températures élevées; son optimum est même à environ 60° C.) On sait que la ribonucléase ne dépolymérise pas tout l'acide ribonucléique; un certain pourcentage de l'acide ribonucléique peut résister à l'enzyme. Il est donc possible que si, à l'échelle du microscope ordinaire, toute la basophilie semble avoir disparu, le microscope électronique puisse encore montrer des ribonucléoprotéines résiduelles.

Étant donné que les grains RNP restent bien visibles après coloration à *l'acétate d'uranyl* même lorsque la ribonucléase a fait totalement disparaître la basophilie des préparations de contrôle, on peut admettre que ce « colorant » met en évidence la partie protéinique, et non pas les acides nucléiques des ribosomes. En ce qui concerne la *gallocyanine*, elle a l'avantage d'être assez spécifique pour la mise en évidence des acides nucléiques au microscope optique ([6]) et peut en plus être utilisée comme « colorant » électronique pour la mise en évidence des grains RNP ([5]). Mais là encore,

EXPLICATION DES FIGURES.

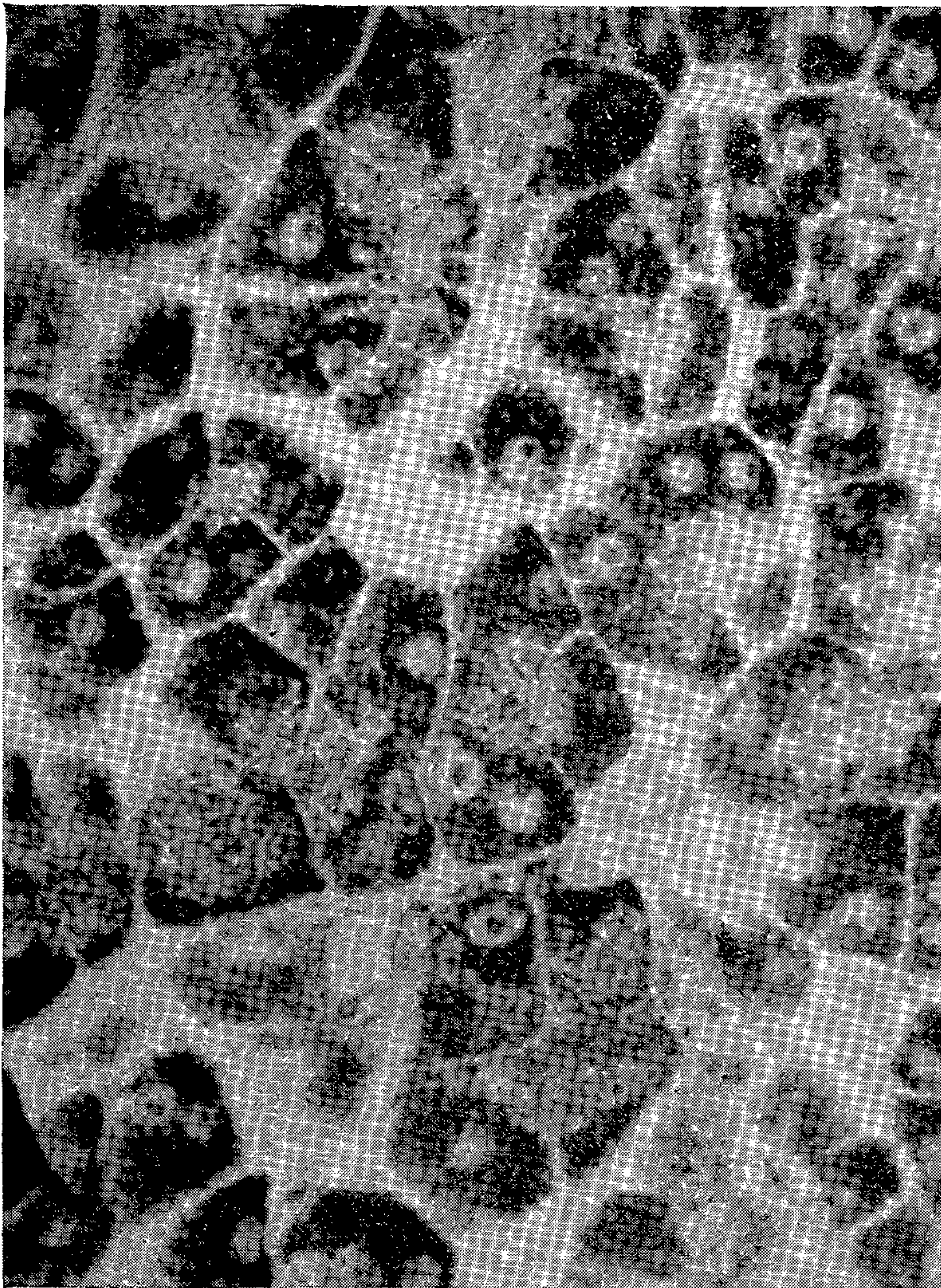
Fig. 1-8. — Pancréas de rat, fixé au formol et inclus au produit d'essai « Ciba ».

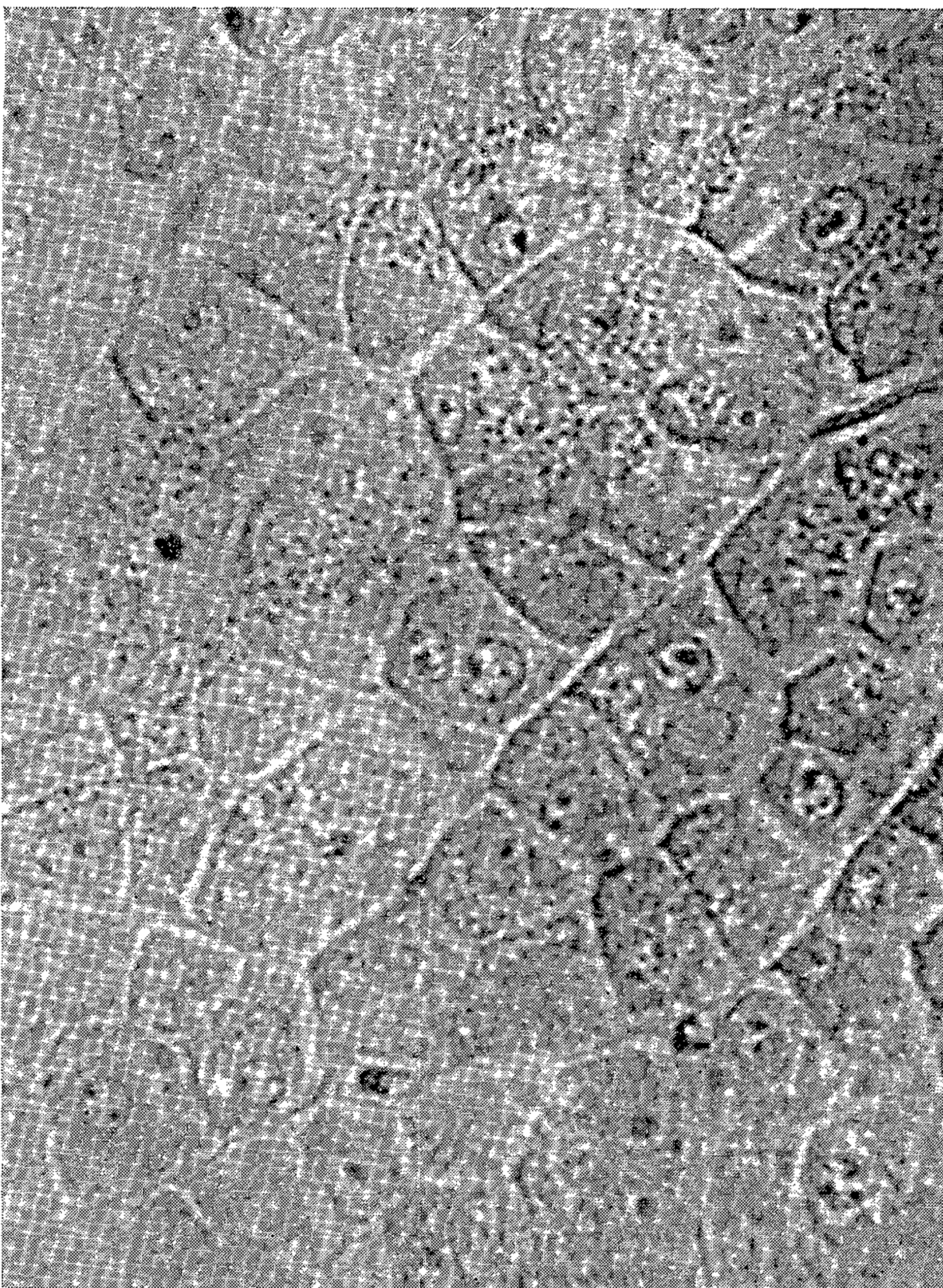
Fig. 1. — Coupe semi-fine de contrôle, colorée au bleu de méthylène. (G × 800.)

Fig. 2. — Coupe semi-fine traitée 24 h à la ribonucléase à 54° C. Bleu de méthylène. Disparition totale de la basophilie cytoplasmique. (G × 800.)

Fig. 3. — Coupe ultrafine de contrôle, colorée à l'acétate d'uranyl. Lamelles ergastoplasmiques avec grains RNP. (G × 60 000.)

Fig. 4. — Coupe ultrafine traitée 24 h à la ribonucléase à 54° C. Coloration à l'acétate d'uranyl. Ergastoplasme inchangé. (G × 60 000.)


1

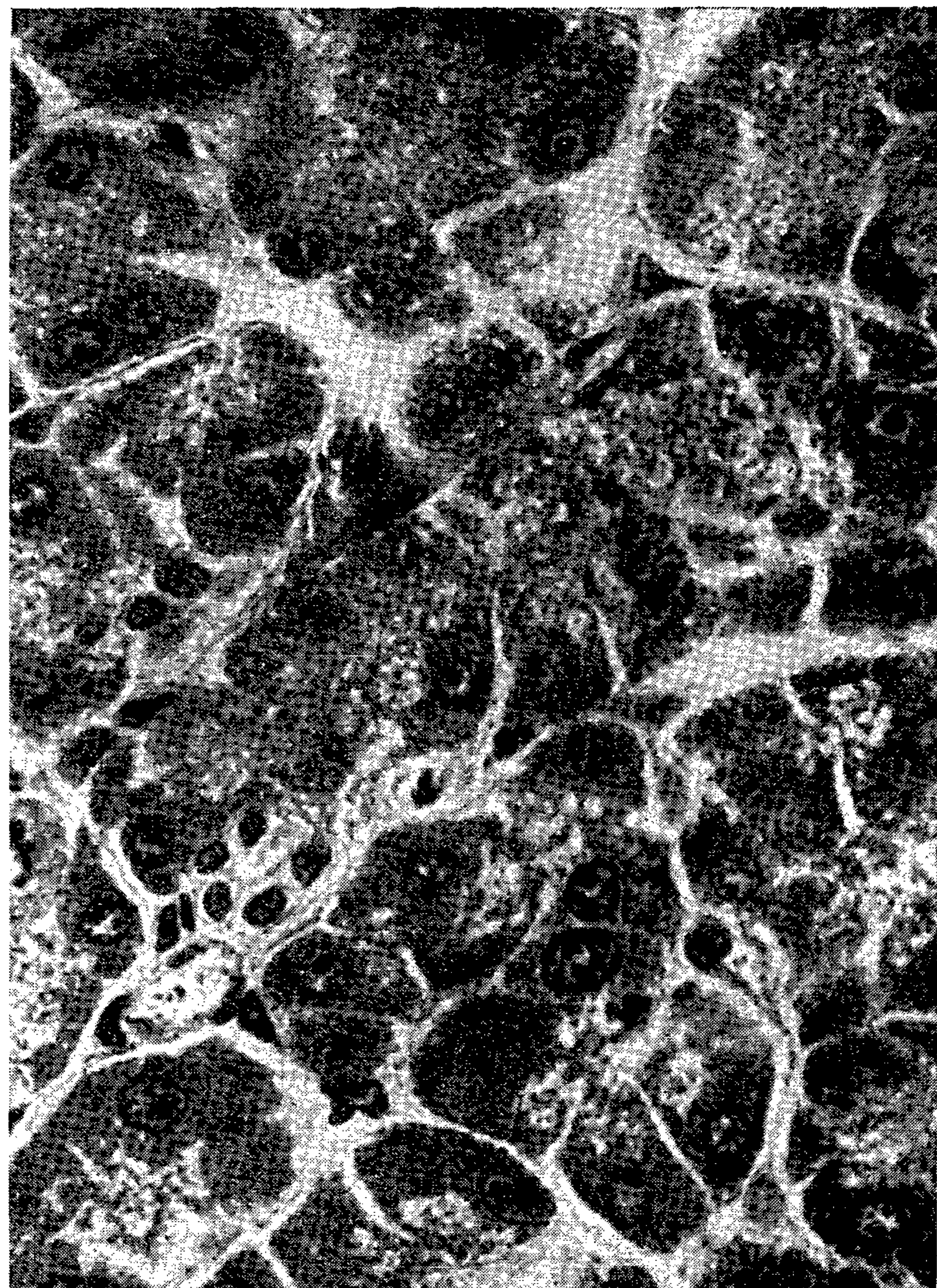

2



3


4


5


6


7


8

Fig. 5. — Coupe semi-fine de contrôle, colorée à la gallocyanine. (G × 800.)
Fig. 6. — Coupe semi-fine traitée 24 h à la ribonucléase à 54° C. Gallocyanine. Disparition de la basophilie cytoplasmique. (G × 800.)
Fig. 7. — Coupe ultrafine de contrôle, colorée à la gallocyanine. Grains RNP nettement visibles. (G × 80 000.)
Fig. 8. — Coupe ultrafine, traitée 24 h à la ribonucléase. Ergastoplasme avec grains RNP inchangés. (G × 80 000.)

ces grains semblent intacts au microscope électronique, lorsque la basophilie a disparu dans les contrôles.

On peut provoquer la disparition de la basophilie cytoplasmique de deux manières : ou bien en faisant disparaître entièrement les grains ergastoplasmiques comme nous l'avons montré dans le cas de l'hydrolyse prolongée aux acides chlorhydrique ou perchlorique (1), ou bien il suffit d'un traitement plus doux et plus spécifique à la ribonucléase capable de changer l'affinité tinctoriale du cytoplasme, sans modifier pour autant l'aspect des grains RNP au microscope électronique.

(1) W. Bernhard et E. Leduc, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3411.
(2) Ce produit d'essai est toxique et peut provoquer une allergie s'exprimant sous forme de dermatite par contact.
(3) W. Stäubli, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1137.
(4) E. Leduc et W. Bernhard, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2948.
(5) H. Finck, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 291.
(6) A. G. E. Pearse, *Histochemistry*, J. A. Churchill, Ltd, London, 1960.

(*Laboratoire de Microscopie électronique,*
Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine.)

PARASITOLOGIE. — *Les possibilités d'application de l'immunoélectrophorèse à l'étude des fractions antigéniques des helminthes.* Note de MM. **Jean Biguet, Francis Rosé** et **Raymond Havez**, transmise par M. René Fabre.

Nous apportons les premiers résultats très satisfaisants d'un travail préliminaire concernant l'étude des fractions antigéniques des helminthes par l'immunoélectrophorèse. Les antigènes intéressés par ce travail ont été le liquide périviscéral des femelles de l'*Ascaris suum* du porc et celui de *Parascaris equorum* du cheval.

Pour apprécier l'intérêt éventuel des techniques d'immunoélectrophorèse imaginées par Grabar et Williams (1953) (1) dans l'étude des fractions antigéniques des helminthes, nous avons entrepris dans ce travail préliminaire la comparaison de deux antigènes d'origine vermineuse : il s'agissait du liquide périviscéral de l'Ascaris femelle du porc (*Ascaris suum*) et de celui de l'Ascaris femelle du cheval (*Parascaris equorum*) dont la

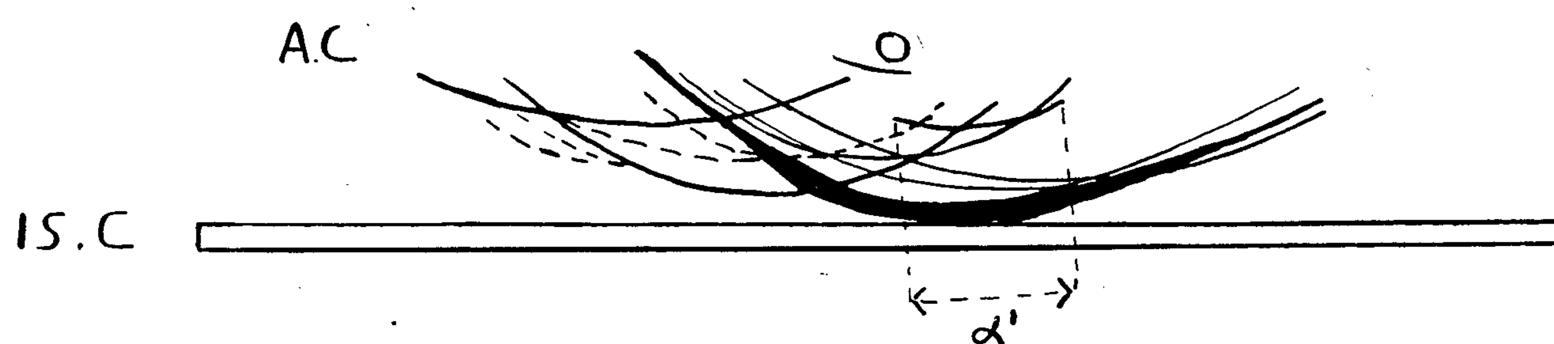


Fig. 1. — Antigène hémolymphe Ascaris ♀ du porc (A. P.) révélé par l'immunsérum correspondant (IS-P).

composition chimique est assez différente, le rapport albumine/globuline étant de 6,12 pour le premier (Flury, 1911-1912) (2) et de 1,37 pour le second (Cavier et Savel, 1951) (3).

Les lapins furent immunisés selon la méthode de Freund (1944) (4) par du liquide périviscéral fraîchement prélevé et centrifugé et l'immunisation suivie par la méthode d'Ouchterlony (1949) (5). Une excellente immunisation fut obtenue pour trois lapins sur six en expérience (deux avec l'antigène Ascaris du porc).

L'immunoélectrophorèse des deux antigènes appliqués contre leur immunsérum homologue a révélé dans les deux cas un diagramme complexe dont nous avons schématisé les principaux arcs (sept à huit majeurs et les autres mineurs) (6) dans les figures 1 et 2. Bien que la comparaison des électrophorégrammes soit rendue très difficile par le nombre et l'intrication des arcs, la différence de vitesse de migration électrophorétique des deux fractions correspondant aux arcs α et α' retenait l'attention. Leur parenté antigénique était étroite puisque les épreuves d'épuisement les entraînaient ensemble; cependant en appliquant contre l'immunsérum,

préparé par l'hémolymphe de l'Ascaris de porc, un mélange des deux antigènes, une fraction complémentaire propre à l'hémolymphe était démontrée et objectivée par la fraction d'arc s'insérant sur l'arc unique

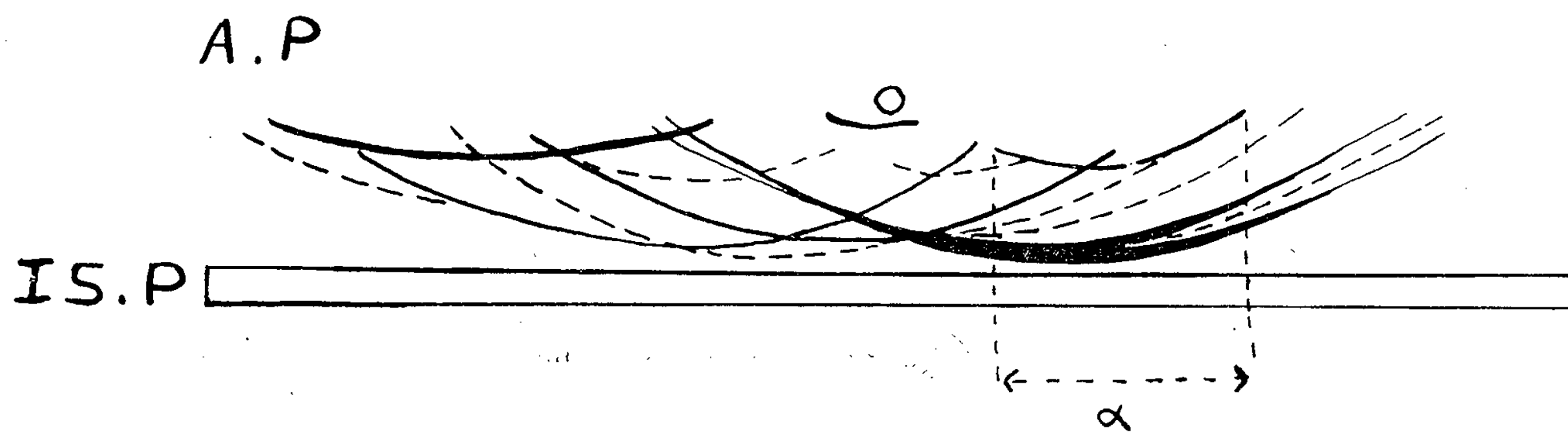


Fig. 2. — Antigène hémolymphe Ascaris ♀ du cheval (A. C.) révélé par l'immunsérum correspondant (IS-C).

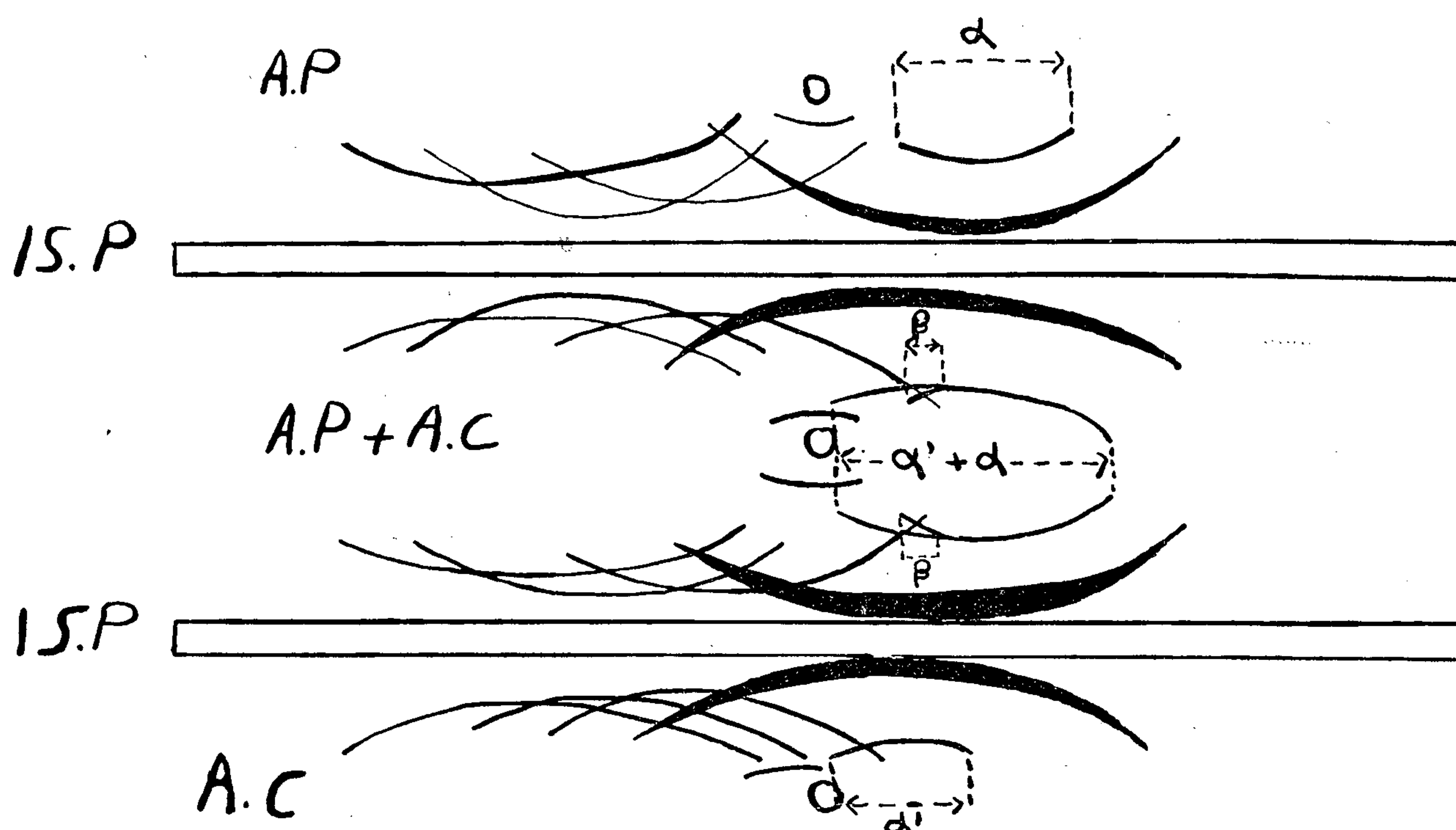


Fig. 3. — Étude par l'immunsérum-hémolymphe Ascaris ♀ du porc de : *a.* antigène hémolymphe Ascaris porc; *c.* hémolymphe Ascaris cheval; *b.* mélange des deux antigènes; mis en évidence du déterminant β propre à l'antigène hémolymphe Ascaris de porc.

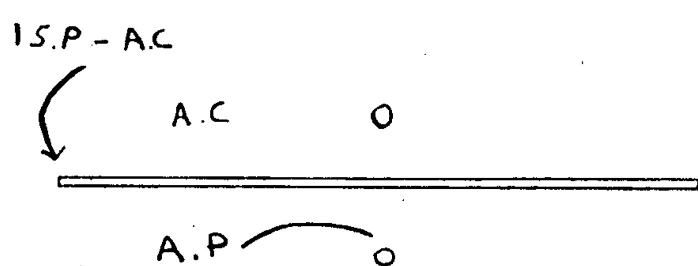


Fig. 4.

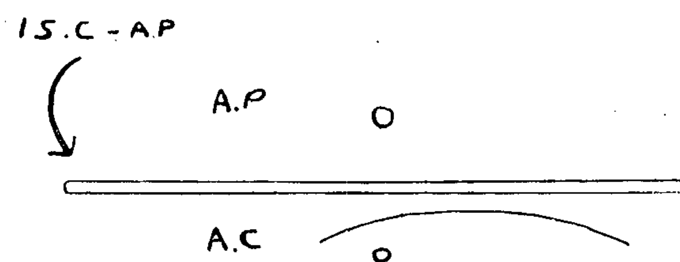


Fig. 5.

Fig. 4. — Immunsérum-hémolymphe Ascaris du porc épuisé par l'antigène hémolymphe Ascaris du cheval et appliqué contre son antigène homologue; mise en évidence d'une fraction cathodique mineure spécifique.

Fig. 5. — Immunsérum hémolymphe Ascaris du cheval épuisé par l'antigène hémolymphe Ascaris du porc et appliqué contre son antigène homologue; mise en évidence d'une fraction anodique spécifique.

donné par les deux fractions α et α' (*fig.* 3); que ce déterminant antigénique soit bien spécifique de l'hémolymphe de porc est encore démontré par l'absence du trait β' lorsque l'antisérum hémolymphe de cheval était opposé au mélange des deux antigènes.

Les épreuves d'épuisement réalisées avec des immunsérums à dilution normale ne révélaient habituellement aucune différence entre les deux antigènes. Par contre, en employant des immunsérums trois à quatre fois concentrés par lyophilisation, une fraction spécifique apparaissait dans chaque antigène : l'immunsérum préparé par l'hémolymphe de l'Ascaris de porc et épuisé par l'antigène Ascaris de cheval mettait en évidence un arc de précipitation cathodique (*fig.* 4) tandis que l'immunsérum préparé par l'hémolymphe de l'Ascaris du cheval, épuisé par l'antigène Ascaris du porc développait contre son antigène homologue un arc de précipitation anodique (*fig.* 5) parfois observé, mais alors très faiblement, en effectuant la même expérience avec un sérum non concentré.

Conclusion. — La parenté antigénique des liquides périviscéraux des femelles des nématodes, *Ascaris suum* et *Parascaris equorum* est évidente; cependant une fraction antigénique spécifique anodique a été démontrée pour l'hémolymphe de *Parascaris equorum* ainsi qu'une fraction cathodique concernant l'hémolymphe d'*Ascaris suum*; pour une autre fraction de cette dernière, en dépit d'une parenté antigénique étroite avec son correspondant chez l'Ascaris du cheval, nous avons pu caractériser l'existence d'un déterminant antigénique spécifique.

Ces résultats préliminaires sont encourageants et nous pensons que l'utilisation des techniques immunoélectrophorétiques pourrait constituer une première étape efficace vers la connaissance et l'isolement des fractions antigéniques spécifiques des helminthes et serait susceptible d'entraîner un très réel progrès dans l'immunologie des helminthiases.

(1) P. Grabar et C. A. Williams, *Bioch. Biophys. Acta*, 10, 1953, p. 193.
(2) P. Flury, *Arch. Exp. Path. Pharmakol.*, 67, 1911-1912, p. 275.
(3) R. Cavier et J. Savel, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 455.
(4) J. Freund et M. V. Bonanto, *J. Immunol.*, 48, 1944, p. 325.
(5) O. Ouchterlony, *Path. Microbiol. Scand.*, 26, 1949, p. 507.
(6) Dans les deux immunoélectrophorégrammes, seul l'arc mineur le plus proche du godet de dépôt de l'antigène donnait une réaction positive au noir Soudan.

(Laboratoires de Parasitologie et de Biochimie pathologique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille.)

BACTÉRIOLOGIE. — *Une nouvelle méthode de préparation des endotoxines.* Note de M. **Marcel Raynaud** et Mlle **Monique Digeon**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les endotoxines peuvent être extraites à partir des variantes Rough ou Smooth de *S. typhi* par action d'une solution d'hydroxylamine M/1 de pH 7, à 38° pendant 1 h. Les produits obtenus présentent les propriétés toxiques, pyrogéniques et antigéniques des endotoxines préparées par d'autres techniques.

Parmi les multiples méthodes d'extraction des endotoxines, seules la méthode au chlorure de sodium-citrate [1], et la méthode au phénol [2] permettent d'extraire les endotoxines à la fois des formes Rough et des formes Smooth. Dans ces deux types de bactéries, l'endotoxine est étroitement liée à la paroi bactérienne [3], [4], [5], [6], [7]. L'élément fondamental de cette paroi est un mucopeptide associé dans le cas des bactéries gram-positives à un polymère de ribitolphosphate (acide techoïque) [8], [9], [10], dans le cas des bactéries gram-négatives au complexe lipopolysaccharide protéine. La liaison entre le ribitol phosphate et l'alanine du mucopeptide serait une liaison ester facile à rompre par l'hydroxylamine [8]. Bien qu'on n'ait pas pu mettre en évidence d'acide techoïque chez les bactéries gram-négatives, nous nous nous sommes demandés si la liaison entre le complexe de Boivin (lipopolysaccharide protéine) et le mucopeptide de la paroi ne serait pas elle aussi sensible à l'hydroxylamine. Nous avons donc cherché à extraire l'endotoxine par action de ce corps. Les bactéries lavées trois fois en eau physiologique ont été remises en suspension dans une solution d'hydroxylamine M/1, amenée à pH 7 par de l'acide chlorhydrique. La suspension en hydroxylamine est placée à 38° pendant 1 h. Après élimination des corps microbiens par centrifugation, le liquide surnageant est dialysé pendant 3 jours et lyophilisé. Dans le cas des formes Rough de *S. typhi*, le taux des substances ainsi extraites est de 2,7 à 2,9 % du poids sec des bactéries, du même ordre de grandeur de celui qu'on obtient dans le cas de l'extraction par la solution Na Cl M/1-citrate M/10. La toxicité a été déterminée par injection intrapéritonéale à la souris de 18-20 g. La dose minimale mortelle est de 100 à 400 μg, la dose minimale 50 (méthode log. prob.) de 50 à 180 μg selon les préparations. La dose minimale pyrogène (provoquant une élévation de température de 0°,6 par kilogramme de lapin) est voisine de 0,001 μg.

Le produit obtenu a une composition chimique analogue à celle de l'endotoxine préparée par la méthode Na Cl-citrate. Les valeurs suivantes ont été obtenues selon les préparations : N, 5 à 7 %; P, 1,4 à 1,8 %; glucides réducteurs après hydrolyse (exprimés en équivalent glucose), 13,5 à 15 %. La réactivité immunologique a été recherchée par précipitation spécifique en gel contre des sérums de chevaux anti-bactéries *S. typhi* R_2 chauffées

et contre des sérums de lapin immunisés avec les extraits Na Cl-citrate bruts ou purifiés [11]. La précipitation spécifique en gel selon Oakley-Fulthorpe révèle l'existence de quatre antigènes distincts au moins. La comparaison entre les extraits « Na Cl-citrate » et les extraits « hydroxylamine » par la technique Ouchterlony réagissant avec les mêmes sérums, montre que les antigènes présents dans ces deux types d'extraits sont identiques. L'étude du pouvoir immunogène chez le Lapin des extraits hydroxylamine est en cours.

La même méthode a été appliquée aux formes Smooth (0 901) de *S. typhi*. Elle a donné des extraits de toxicité et de réactivité immunologique analogues à celles des extraits obtenus par la méthode de Boivin à l'acide trichloracétique.

(1) M. RAYNAUD et M. DIGEON, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 564.
(2) O. WESTPHAL, O. LÜDERITZ et F. BISTER, *Z. Naturf.*, 7 *b*, 1952, p. 148.
(3) E. KRÖGER, *Z. Naturf.*, 10 *b*, 1955, p. 704.
(4) E. KROGER, O. LUDERITZ et O. WESTPHAL, *Naturw.*, 46, 1959, p. 428.
(5) E. RIBI, K. C. MILNER et T. D. PERRINE, *J. Immunol.*, 82, 1959, p. 75.
(6) W. WEIDEL et J. PRIMOSIGH, *Z. Naturf.*, 12 *b*, 1957, p. 421.
(7) W. WEIDEL, H. FRANK et H. H. MARTIN, *J. gen. Microbiol.*, 22, 1960, p. 158.
(8) J. J. ARMSTRONG, J. BADDILEY, J. G. BUCHANAN et B. CARRS, *Nature*, 181, 1958, p. 1692.
(9) J. J. ARMSTRONG, J. BADDILEY, J. G. BUCHANAN, A. L. DAVISON, N. V. KELEMEN et F. C. NENHAUS, *Nature*, 184, 1959, p. 247.
(10) J. J. ARMSTRONG, J. BADDILEY, J. G. BUCHANAN, B. CARRS et G. R. GREENBERG, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 4344.
(11) B. BIZZINI, M. DIGEON et M. RAYNAUD, *Ann. Inst. Pasteur*, 87, 1954, p. 724.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUILLET 1960.

(*Suite et fin.*)

La Réforme du XVIe siècle à l'origine de la science moderne, par JEAN PELSENEER. Extrait de l' l'*Union internationale d'histoire et de philosophie des sciences : La Science au XVIe siècle.* Colloque international de Royaumont, 1-4 juillet 1957. Paris, Hermann; 1 fasc. 21 cm.

Longitudinal-und Transversal-Wellen im Lorentz-Plasma, von KARL RAWER und KURT SUCHY. Extrait de *Annalen der Physik.* 7 Folge. Bd 3, Heft 3-4, 1959. Leipzig, Johann Ambrosius Barth; 1 fasc. 23 cm.

Die Frequenzabhängigkeit der ionosphärischen Absorption, von KLAUS BIBL, ADOLF PAUL und KARL RAWER. Extrait du *Journal of atmospheric and terrestrial physics*, 1959, vol. 16, p. 324-339; 1 fasc. 25 cm.

Erich von Tschermak-Seysenegg. Extrait de *Nova acta Leopoldina.* Bd 21, n^r 143 : Das zeit-Problem (Leipzig, 1959), S. 303-307; 1 fasc. 25 cm.

Centre technique des industries de la fonderie, 1959. *Rapport d'activité*; 1 fasc. multicopié 27 cm.

Histoire de la pensée. École pratique des hautes études. Sorbonne. I. *Leibniz et la dynamique. Les textes de* 1692, par PIERRE COSTABEL. Paris, Hermann, 1960; 1 vol. 21 cm.

La bibliothèque de la faculté des sciences de Marseille. Aix-en-Provence, Université d'Aix-Marseille, s. d.; 1 fasc. 24,5 cm.

Proceedings of the symposia held during the diamond jubilee of the Haffkine Institute. Jan. 10th *to* 14th 1959. Bombay, 1960; 1 vol. 24 cm.

Organisation européenne pour la recherche nucléaire. *Rapport annuel* 1959. C. E. R. N., 1960; 1 fasc. 29,5 cm.

Development, growth, and state of the atomic energy industry. *Hearings before the Joint Committee on atomic energy Congress of the United States, eighty-sixth congress. Second session on development, growth and state of the atomic energy industry*, 1960. Pursuant to Section 202 of the atomic energy act of 1954. February 16, 17, 18, 19, 23, 24 and 25, 1960. Washington, government printing office, 1960; 1 vol. 23 cm.

Acustica în construcții. *Bazele acusticii clàdirilor*, par A. NECȘULEA. Bucuresti. Editura Academiei Republicii populare Romîne, 1960; 1 vol. 23,5 cm.

Biblioteca de biologie vegetalà. *Mlaștinile de turbà din Republica popularà Romînà*, par EMIL POP. Bucuresti. Editura Academiei Republicii populare Romîne, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

Séminaire Bourbaki 12e année 1959-1960. *Textes des Conférences.* 2e édition corrigée. Fasc. I : *exposés* 187 *à* 192; fasc. II : *exposés* 193 *à* 198; fasc. III : *exposés* 199 *à* 204. Paris, Secrétariat mathématique, 1960; 3 fascicules 27 cm (multicopiés).

(*Fin.*)

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'aout 1960.

Problèmes de théorie générale des oscillations et de chronométrie, par Jules Haag et Raymond Chaleat. Préface de Joseph Pérès. Paris, Gauthier-Villars et Eyrolles, 1960; 1 vol. 24 cm.

Éphémérides nautiques pour l'an 1961. Ouvrage publié par le Bureau des longitudes spécialement à l'usage des marins. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 26,5 cm.

Les méthodes d'analyse des engrais dans les pays du marché commun. Étude comparative du dosage du $P_2 O_5$. Paris, Jouve, 1960; 1 vol. 24 cm.

Claude Bernard. *Leçons de pathologie expérimentale* 1871. Traduction en langue russe par D. E. Joukovski. *Introduction et annotations*, par L. N. Karlik. Moscou-Léningrad, Publications d'État, 1937; 1 vol. 20 cm.

Astronomitcheskiï soviet AN SSSR. *O Sostojanii chirotnykh issledovaniï v nastojachtchee vremja i ikh razvitii v boudouchtchem. Sbornik stateï* (on the present state and the future of latitude investigations. Collection of papers). Moscou, 1960; 1 vol. 27 cm.

Académie des sciences de Lithuanie. Institut géologii i geografii. *Monografitcheskaja serija*, 1. *Voprosy jadernoï meteorologii* (Questions of nuclear meteorology), par B. I. Styra. Vilnius, 1959; 1 vol. 27 cm.

Académie des sciences de Bielorussie. Institut energetiki. *Vodnoenergetitcheskiï kadastr Bielorusskoï SSR. Potencial' nye gidroenergoresoursy* (Cadastre hydroénergétique de Bielorussie). Tome I et cartes, par M. G. Murachko, P. D. Gatillo, P. A. Velikevitch, E. A. Voïtekhovskaja. Minsk, 1960; 1 vol. 22,5 cm et 8 cartes 99 × 61 cm.

Id. Institut biologii. *Introducirovannye derev'ja i kustarniki v Bielorusskoï SSR.* Vypousk II. *Introducirovannye drevesnye rastenija flory severnoï Ameriki* (Acclimatation d'arbres et d'arbustes en Bielorussie). Minsk, 1960; 1 vol. 22,5 cm.

Institut stroitel'stva i arkhitektury AN BSSR. *Rastchety osnovaniï i fundamentov. Promychlennoe i grajdanskoe stroitel'stvo* (Calcul de bases et de fondations. Industrie et construction civile). Minsk, Publications de l'Académie des Sciences de Bielorussie, 1960; 1 vol. 22,5 cm.

République du Cameroun. *Carte géologique de reconnaissance à l'échelle du* 1/500 000e. *Levés effectués de* 1954 *à* 1956. *Notice explicative sur la feuille Yaoundé-ouest*, par Gérard Champetier de Ribes et Dominique Reyre. Paris et Yaoundé, Direction des mines et de la géologie du Cameroun, 1959; 1 fasc. 24 cm et 1 carte 64 × 57,5 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 AOUT 1960

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

CORRESPONDANCE,
OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Post-glacial terraces near cape Chocolate, McMurdo Sound, Antarctica,* by I. G. Speden.

2° The Royal Society. *Tercentenary celebrations programme,* 1660-1960.

3° Id. *A brief history,* by E. N. da C. Andrade.

4° Id. *The Royal Society to Day,* by D. C. Martin. (Reprinted from Discovery, vol. XXI, n° 7, july 1960.)

5° Id. *Some distinguished Presidents of the Royal Society. The Royal Society and its foreign relations,* by E. N. da C. Andrade et D. C. Martin.

6° Id. The Times. *Special number on the Royal Society, Tercentenary* (July 19, 1960).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. Jean Lecomte s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de vous rendre compte de la mission que vous m'aviez confiée de représenter à Londres votre Compagnie au tricentenaire de la Royal Society. Cette célébration s'est étendue du 18 au 26 juillet inclusivement, en revêtant un éclat tout particulier. Dans les diverses manifestations officielles, votre représentant a été l'objet de toutes les attentions possibles et, dans les différentes circonstances, une place d'honneur lui a été toujours réservée.

La Commémoration elle-même a eu lieu en présence de Sa Majesté la Reine, du Duc d'Edinburgh, de Sa Majesté le Roi de Suède — nommé depuis peu de temps Membre de la Royal Society — et de la Reine de Suède, dans le Royal Albert Hall, qui peut contenir environ 7 000 personnes, et dont la presque totalité des sièges se trouvait occupée. J'ai eu l'honneur de prononcer, au nom de l'Académie, un des trois discours réservés aux représentants des corps constitués, les deux autres ayant été confiés au délégué de l'Université de Bologne et au Président de la Royal Society d'Australie. Signalons différentes réceptions très brillantes, organisées : par le Gouvernement de Sa Majesté, par l'Université de Londres, par le Lord Maire de Londres et par la Royal Society elle-même. Un dîner de plus d'un millier de convives a clôturé ces dix jours de fêtes. La famille royale d'ailleurs participa directement à un certain nombre des manifestations officielles ou paraofficielles, en plus de la Commémoration elle-même.

De nombreuses Conférences, données par les meilleurs spécialistes de chaque sujet, avaient été organisées, ainsi que des visites de différents Laboratoires et Instituts, appartenant, soit à des Universités, soit à des organismes d'État, soit à l'industrie. Le programme proposé au choix des invités se présentait comme si dense, qu'il fallait faire un choix vraiment difficile entre des activités scientifiques extrêmement variées, dont plusieurs se présentaient le même jour et à la même heure. On doit retenir, comme conclusion, la vitalité remarquable de la Science anglaise, le développement récent et considérable de certaines branches de recherches, soutenues par les Universités, les organismes d'État ou l'industrie. Comme on le sait, la Royal Society représente le conseiller scientifique effectif du Gouvernement; elle possède de ce chef une influence considérable et elle dispose d'ailleurs directement de fonds assez importants. Il est donc naturel qu'on ait profité de son tricentenaire pour effectuer une synthèse,

impressionnante par son étendue, de l'activité scientifique en Grande-Bretagne.

Diverses visites, d'un caractère plus touristique, en particulier à Oxford et à Cambridge, laissaient encore les invités dans l'embarras du choix.

A l'occasion de cette Commémoration, les Universités de Londres, de Cambridge et d'Oxford, ont remis, en des séances solennelles, un certain nombre de diplômes de *Docteur honoris causa* à diverses personnalités, principalement de la Grande-Bretagne et des Dominions, mais aucun Français ne figurait sur la liste.

L'organisation s'est révélée comme un modèle du genre et l'on ne peut que féliciter chaleureusement le Président de la Royal Society, Sir Cyril Hinshelwood, Prix Nobel, pour le succès complet de cette entreprise écrasante. Des subsides importants, versés entre autres par l'industrie, lui ont permis de faire face aux dépenses considérables de cette Commémoration, et, en particulier, aux frais provenant de l'existence de plusieurs centaines d'invités appartenant à toutes les Nations. Cette présence simultanée, en un même lieu et pendant une dizaine de jours, dans un climat incomparable, de tant de scientifiques éminents, permettait facilement des contacts extrêmement profitables, qui prolongeront pendant longtemps le rayonnement de cette magnifique manifestation. Dans le même ordre d'idées, différentes missions diplomatiques, accréditées auprès du Gouvernement britannique, ont organisé des réceptions : mais nous constatons avec regret que notre Ambassade à Londres n'avait pas cru devoir attacher la même importance à la célébration de ce tricentenaire.

En terminant, je dois exprimer à l'Académie toute ma gratitude pour le grand honneur qu'elle m'a fait en me désignant pour la représenter au tricentenaire d'une Compagnie, dont la fondation ne précède que de six années la sienne. Je me suis senti aussi fort ému quand je remplissais, dans ces circonstances, le même rôle qu'avait joué, pour le 250e anniversaire de la Royal Society, célébré avec un peu de retard en 1912, le Président de notre Compagnie pour cette année : Gabriel Lippmann, qui fut mon premier patron en 1919.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur un modèle physique de l'onde quantique.* Note (*) de M. **Jean-Claude Aron**, présentée par M. Louis de Broglie.

La notion d'onde de spin avait été introduite par les travaux de M. Félix Bloch ([1]), puis de MM. Herring et Kittel ([2]), puis tout différemment, par MM. Bohm, Schiller et Tiomno ([3]); ces derniers auteurs ont constaté que la densité d'énergie tirée de l'équation de Pauli manifeste une interaction entre les spins des éléments voisins, tendant à rétablir le parallélisme; par cette action, les fluctuations du spin se propagent de proche en proche.

Nous allons montrer qu'on peut tirer de la représentation hydrodynamique de l'équation de Dirac ([4]) et de celle de Feynman et Gell-Mann ([5]), des solutions qui correspondent à une vibration.

1. Considérons d'abord l'équation de Dirac. Cherchons à définir, en chaque point M du fluide quantique (dans le système propre et en l'absence de champ), de petites orbites circulaires, d'axes normaux au spin moyen $\vec{S}$, et telles que la rotation $\vec{\Lambda}$ du spin soit la même que si le spin était lié à un point fictif P se déplaçant sur l'une de ces orbites. Autrement dit, nous cherchons des solutions des équations hydrodynamiques valables à *petite échelle* (effet négligeable des conditions initiales et aux limites), et satisfaisant à la sujétion ci-dessus, à laquelle nous adjoignons les suivantes :

— Périodicité des grandeurs hydrodynamiques $\vec{S}$, $\vec{\Lambda}$, $\mathcal{A}$, avec

$$\mathcal{A} = -\operatorname{arc\,tg}\frac{\Omega_2}{\Omega_1},$$

Ω_1 et Ω_2 étant les invariants de Dirac; $\mathcal{A}$ sera supposé petit;

— Fréquence de rotation orbitale égale à deux fois la fréquence de Compton (sera justifié ci-après).

Nous cherchons un modèle plan : soient r et φ les coordonnées polaires de P [origine en M, Oz suivant $\vec{S}$ (M)]; soient ψ l'azimut de $\vec{S}$ (P); β (infiniment petit ainsi que ses dérivées) l'angle de $\vec{S}$ (P) avec Oz; nous posons

$$\psi = k\varphi, \qquad \beta = \gamma(r)\cos n\varphi.$$

Si $\vec{i}$ et $\vec{j}$ sont deux vecteurs unités normaux à Oz, le premier dans le plan

azimutal de $\vec{S}$ (P), le second directement perpendiculaire, la première condition s'écrit

$$-\frac{A_i}{\beta} = \omega \psi'_\varphi,$$

$$A_j = \omega \beta'_\varphi,$$

ω (r) étant la vitesse angulaire de rotation orbitale; en ajoutant les deux autres, le calcul poussé, sauf pour l'énergie, au premier ordre en β, en supposant négligeables les variations de la densité ρ, donne

$$n = k = 1, \qquad \gamma = \gamma_0 (\text{Cte}), \qquad \beta = \mathcal{A} = \gamma_0 \cos\varphi,$$

$$r = \frac{l_0}{2}, \qquad \omega = -\frac{2c}{l_0} \qquad \left(l_0 = \frac{\hbar}{m_0 c}\right).$$

On a un modèle pour l'onde de spin et une image du tremblement de Schrödinger. La fonction d'onde définie classiquement (6) comme un spineur à partir de vecteurs oscillants de pulsation ω, aura la fréquence de Compton; la relation $W = h\nu$ est vérifiée. Pour l'électron, la rotation orbitale est rétrograde par rapport au spin; pour le positon, le même calcul montre qu'elle est directe.

L'impulsion $\vec{G}$ de Takabayasi satisfait, dans le mouvement élémentaire, à la relation classique $\vec{G} = m_0 \rho \vec{u}$ $\left[\text{par compensation des termes } -\overrightarrow{\text{rot}}\, \vec{S} \text{ et } \left(\vec{S}/c\right) (\partial \mathcal{A}/\partial t)\right]$, $\vec{G}$ et $\vec{u}$ sont constants (donc nuls dans le système propre en M). La densité d'énergie est

$$W = \rho m_0 c^2 \left(1 + \frac{\mathcal{A}^2}{2}\right) = \rho M_0 c^2 \qquad \left(M_0, \text{ masse variable} = m_0 \sqrt{1 + \frac{\Omega_2^2}{\Omega_1^2}}\right).$$

2. Passons à l'équation de Feynman et Gell-Mann. Ici, le modèle n'est plus déterminé uniquement, l'équation de départ étant du second ordre en t (à chaque instant pris pour initial, on peut disposer de la vitesse de rotation). Mais le calcul montre que si l'on pose que la précession du spin a la même fréquence que la rotation orbitale ($n = 1$), on en déduit la même propriété pour la rotation azimutale ($k = 1$). Il suffit alors de supposer que la fréquence commune est double de celle de Compton pour retrouver un modèle qui est, dans ses caractères essentiels, identique au modèle précédent. Seules différences : le rayon de l'orbite est $l_0/\sqrt{6}$ au lieu de $l_0/2$, le moment de rotation orbitale n'est plus égal au spin, et $a = \beta\sqrt{3/2}$.

3. Si maintenant on introduit un champ magnétique $\vec{H}$, il donne une composante de rotation $-(e/m_0 c)\,\vec{H}$. Si le champ est fort, cette composante domine et le spin tourne autour de $\vec{H}$.

Si le champ est assez faible pour que le mouvement élémentaire reste une rotation autour du spin moyen, et si on le suppose constant à la petite échelle considérée, son effet est d'une part, de dédoubler les orbites, d'autre part, de donner, si faible soit-il, une valeur définie à l'amplitude d'oscillation du spin, qui dans le vide reste indéterminée : l'angle maximum du spin avec le spin moyen est le double de l'angle du champ avec le spin moyen.

4. La conception proposée est intermédiaire entre celles de l'onde abstraite et de l'onde physique : la fonction d'onde traduit bien une vibration physique, mais n'est qu'un spineur lié par une relation abstraite aux vecteurs oscillants. Il pourrait en résulter, en théorie causale, une certaine souplesse d'interprétation (indétermination des matrices de Dirac, changement possible du facteur de normalisation, etc.).

Les orbites rencontrées se rapprochent de celles trouvées par M. Van Weyssenhoff (7) pour les fluides à spin, et des trajectoires en hélice de l'interprétation causale de la théorie de Dirac (8); l'apparent paradoxe du rayon fini des orbites, indépendant du volume dV considéré, avait déjà été signalé.

Un rapprochement paraît également s'imposer avec la théorie du rotateur relativiste : si $\mathcal{A}$ n'est plus petit, la période que nous trouvons pour la rotation orbitale est $(1/2)(\theta_0/\cos\mathcal{A})$ ($\theta_0 =$ période de Compton); c'est celle du rotateur (9) quand les masses d'impulsion et d'inertie sont égales.

Les résultats s'éclaireront dans un prochain travail où nous étudierons les relations de la mécanique quantique avec la théorie de la diffusion : nous verrons notamment que la longueur l_0, qui est de l'ordre du diamètre des orbites, joue un rôle fondamental.

(*) Séance du 17 août 1960.

(1) F. Bloch, *Z. Physik*, 61, 1920, p. 206; 74, 1932, p. 295.
(2) Herring et Kittel, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 869.
(3) Bohm, Schiller et Tiomno, *A causal interpretation of the Pauli equation*, Suppl. n° 1 du *Nuovo Cimento*, 1955, p. 48.
(4) Takabayasi, *Relativistic hydrodynamics of the Dirac matter*, Suppl. of the *Progress of theoretical physics*, n° 4, 1957.
(5) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 921.
(6) Van den Waerden, *Gruppentheorie und quantum mechanik.*
(7) Van Weyssenhoff, *Acta phys. polonica*, 9, 1947, p. 8.
(8) Vigier, *Structure des microobjets dans l'interprétation causale de la théorie des quanta*, Gauthier-Villars, Paris, 1956.
(9) Halbwachs, *Thèse*, Institut Poincaré, 1958; *Théorie des fluides à spin*, Gauthier-Villars, Paris, 1959.

ÉLECTRONIQUE. — *Spectre d'énergie du faisceau émis par une source à haute fréquence fonctionnant en source d'électrons.* Note (*) de

M. **Ferdinand Pradal** et Mme **Nicole Colombie**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Le faisceau émis par une source haute fréquence fonctionnant en source d'électrons est analysé au moyen d'un spectrographe magnétique. La partie la plus intense du spectre correspond à des électrons émis au potentiel de l'électrode d'extraction. Lorsque la puissance de l'oscillateur est abaissée et pour une pression convenable dans la source, le spectre devient étroit et suit une loi de distribution maxwellienne.

Il est possible d'extraire un faisceau d'électrons à partir d'une source haute fréquence utilisée couramment pour la production d'un faisceau d'ions. Dans ce cas, l'électrode supérieure est reliée au pôle négatif du générateur haute tension, l'électrode d'extraction étant polarisée positivement par rapport à cette électrode supérieure (*fig.* 1).

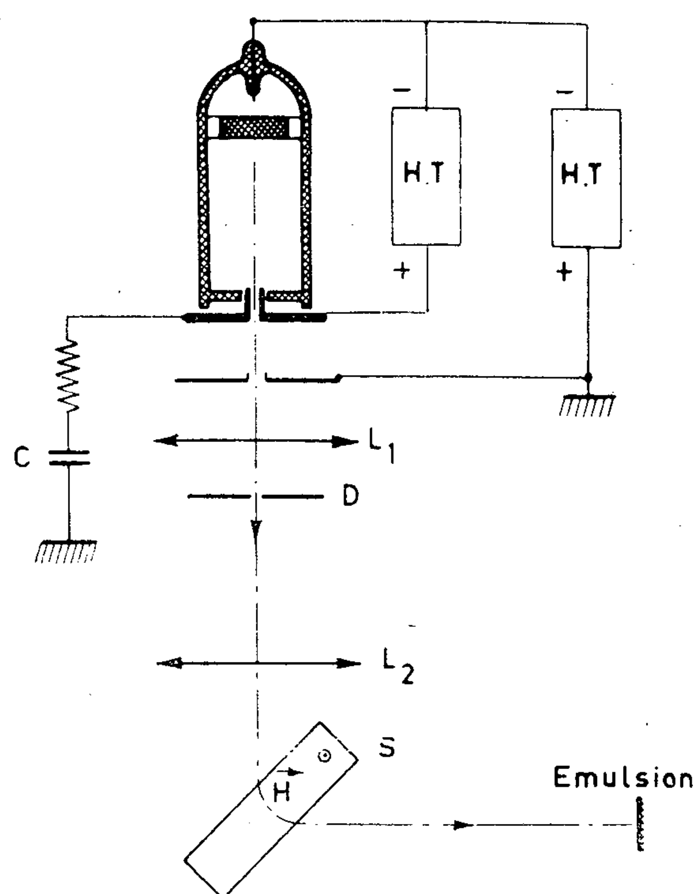


Fig. 1.

Il nous a paru intéressant d'étudier le spectre d'énergie des électrons émis, afin d'obtenir éventuellement des renseignements sur les phénomènes d'ionisation et d'émission secondaire à l'intérieur de la source et sur les parois.

La « source » (utilisée comme source d'ions) est décrite dans [1]. Le montage que nous avons réalisé est schématisé sur la figure 1. Le diaphragme D de 25 μ de diamètre sert d'ouverture d'entrée pour le spectrographe magnétique S. Ce spectrographe a une résolution de 1 V sur 20 000 [2]. La tension d'accélération est de 25 kV et la tension d'extraction peut

prendre toutes les valeurs comprises entre o et 5 kV. Avec un oscillateur haute fréquence de 50 MHz, les deux modes de couplage, inductif et capacitif, ont été essayés avec des résultats équivalents; les débits électroniques obtenus sont de l'ordre de 2 à 10 μA, avec un diaphragme de 1 mm de diamètre dans le canal d'extraction.

Après avoir placé la capacité de filtrage C entre l'électrode d'extraction et la masse, l'allure des spectres obtenus est donnée par la figure 2 *a* dans le cas où le gaz ionisé est l'air, par la figure 2 *b* dans le cas de l'argon.

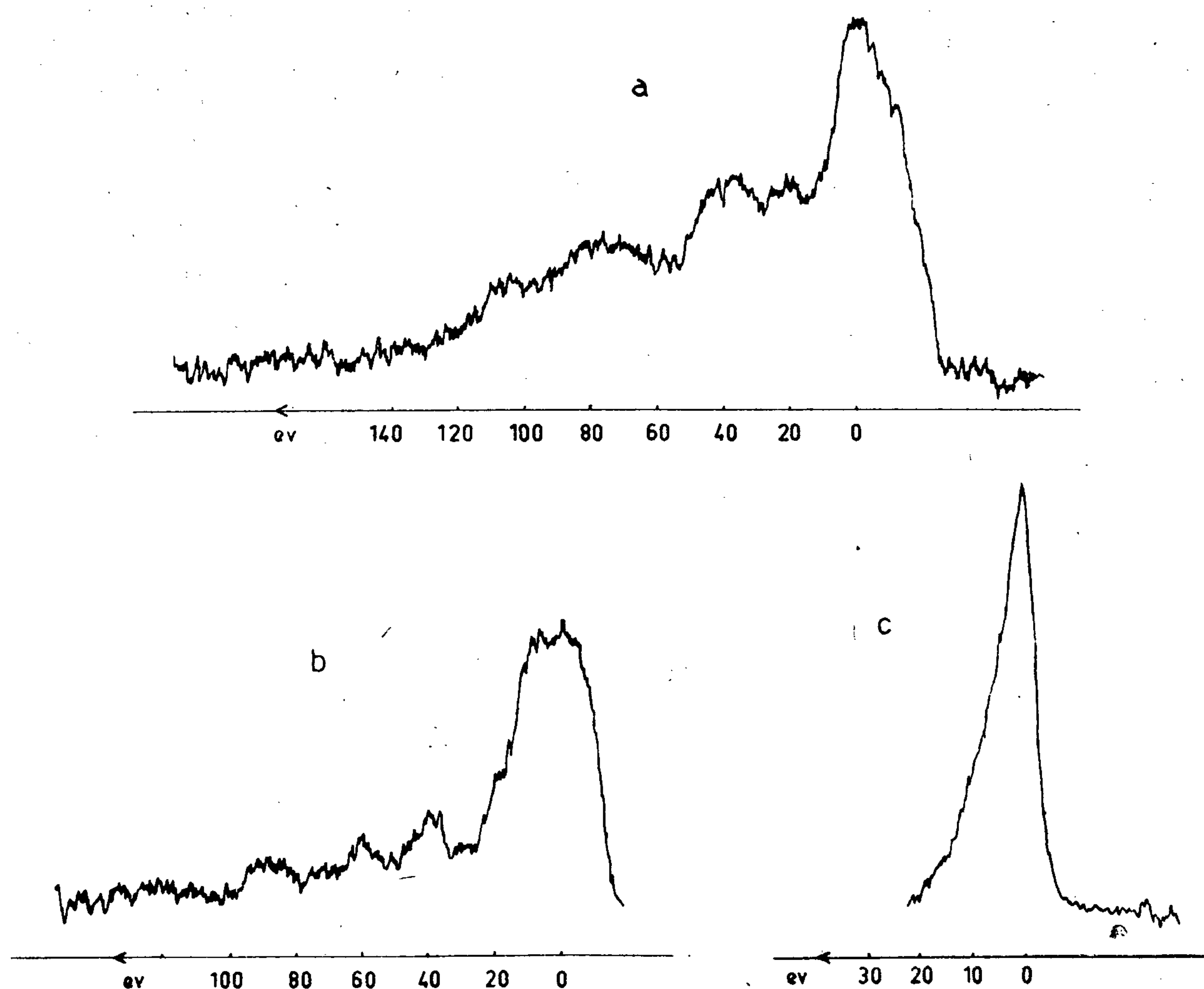


Fig. 2.

En remplaçant la source par un canon à électrons classique, nous avons vérifié que la bande la plus intense du spectre correspond à des électrons émis avec un potentiel très voisin de celui de l'électrode d'extraction (ce dernier potentiel est pris comme origine sur nos figures).

Les spectres des figures 2 *a* et 2 *b* sont obtenus lorsque l'oscillateur fonctionne à sa puissance normale (50 à 60 W).

Lorsque la puissance de l'oscillateur est abaissée, et pour un léger accroissement de la pression dans la source, le spectre d'énergie devient plus étroit et ne comprend que le pic le plus intense (*fig.* 2 *c*). Dans ces conditions, il est probable que les électrons émis sont en majorité des secondaires issus du diaphragme d'extraction, ce qui explique la distribution maxwellienne des énergies dans le spectre ([3]).

En résumé :

1° Lorsque la source fonctionne dans les conditions normales d'excitation, le spectre d'énergie est étalé; les électrons proviennent des différentes régions de la source, avec des potentiels compris entre le potentiel de l'électrode supérieure et celui de l'électrode d'extraction;

2° Lorsque la puissance d'excitation de l'oscillateur est abaissée et pour une pression déterminée dans la source, la zone d'émission doit se réduire, le spectre devient étroit et semblable à un spectre d'émission secondaire.

Des expériences ultérieures permettront de préciser ces premiers résultats.

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) D. BLANC et A. DEGEILH, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 55-A.
(2) CH. FERT et F. PRADAL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 54.
(3) F. PRADAL et R. SIMON, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 438.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'absorption dans l'ultraviolet des cétones éthyléniques conjuguées β, β-disubstituées.* Note (*) de MM. **Paul Arnaud** et **Maurice Montagne**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les cétones du type $RR'C=CH.CO.CH_3$ ont un maximum d'absorption dans l'ultraviolet à une longueur d'onde d'autant plus grande que les radicaux R et R' sont plus importants et ramifiés. L'absorption peut se produire hors des limites fixées par les règles de Woodward.

L'absorption dans l'ultraviolet des cétones éthyléniques a été déjà l'objet d'un certain nombre de travaux, et, en ce qui concerne les cétones conjuguées, les résultats sont résumés dans les classiques règles de Woodward, que nous rappelons sous la forme définitive que leur a donnée leur auteur (1) :

	λ max (mμ).
Cétones monosubstituées en α ou β	225
Cétones disubstituées en α, β ou β, β :	
sans double liaison exocyclique	235
avec une double liaison exocyclique	240
Cétones trisubstituées en α, β, β :	
sans double liaison exocyclique	247
avec une double liaison exocyclique	252

Ces règles, comme on peut le constater, ne prennent en considération que le nombre et la position des radicaux substituants, sans faire intervenir leur nature, notamment leur plus ou moins grand degré de ramification. En particulier, pour les cétones β, β-disubstituées $RR'C=CH.CO.CH_3$ il est fait état, pour l'établissement de cette règle, presque uniquement de cétones cycliques (principalement de la série des stéroïdes) et, en définitive, la série aliphatique n'est représentée que par l'oxyde de mésityle.

L'un de nous ayant eu l'occasion, au cours d'un précédent travail, d'observer pour une cétone de cette structure une absorption qui semblait anormale, il nous a paru intéressant de reprendre la question.

Nous avons donc préparé une série de cétones α, β-éthyléniques β, β-disubstituées, soit en acétylant l'hydrocarbure $RR'C=CH_2$ par l'anhydride acétique en présence d'acide acétylsulfoacétique, selon une technique déjà utilisée par l'un de nous (2), soit par synthèse magnésienne à partir de l'acétylacétone (les détails opératoires seront indiqués ultérieurement).

Ces cétones éthyléniques ont ensuite été distillées dans des colonnes équivalentes à 75 plateaux théoriques (Podbielniak, type Mini-Cal, 8 mm × 60 cm) afin de les séparer de leur isomère non conjugué qui se forme en général simultanément, puis soumises à un contrôle attentif

de leur structure, lorsqu'il s'agissait de composés nouveaux. Elles ont été coupées par le permanganate de potassium en milieu neutre ou par l'ozone, et la cétone saturée obtenue comparée à un échantillon authentique au moyen de ses dérivés caractéristiques et de son spectre infrarouge. D'autre part, lorsque la cétone saturée correspondante était connue, la cétone éthylénique a été hydrogénée sur le platine, et les caractéristiques du produit obtenu également comparées à celles du composé authentique.

Nous avons ainsi préparé les cétones suivantes :

Diméthyl-4.5 *hexène*-3 *one*-2 (R = méthyle, R′ = isopropyle), $É_{745}$ 157°; n_D^{20} 1,4505; DNPH F 162°; % N, calculé 18,30; trouvé 18,38.

Diméthyl-4.6 *heptène*-3 *one*-2 (R = méthyle, R′ = isobutyle), $É_{50}$ 95°; n_D^{20} 1,4507; DNPH F 92°; % N, calculé 17,50; trouvé 17,31; après oxydation par MnO_4K : SC F 131-132°, méthylisobutylcétone 131-132°, pas de dépression par mélange.

Triméthyl-4.5.5 *heptène*-3 *one*-2 (R = méthyle, R′ = tertiobutyle), $É_{52}$ 87°; n_D^{20} 1,4556; DNPH F 149°; % N, calculé 17,50; trouvé 17,56; après oxydation par MnO_4K, DNPH F 124°, méthyltertiobutylcétone 125°, pas de dépression par mélange.

Triméthyl-4.6.6 *heptène*-3 *one*-2 (R = méthyle, R′ = néopentyle), $É_{50}$ 108°; n_D^{20} 1,4550; DNPH F 166°; % N, calculé 16,77; trouvé 16,81; après hydrogénation, SC F 136°, théorie 135-136°; après oxydation par MnO_4K, DNPH F 99°, méthylnéopentylcétone 99°, pas de dépression par mélange.

Diméthyl-6.6 *néopentyl*-4 *heptène*-3 *one*-2 (R = R′ = néopentyle), $É_{52}$ 141°; n_D^{20} 1,4585; DNPH F 125°; % N, calculé 14,36; trouvé 14,10; après oxydation par l'ozone, oxime F 78°, dinéopentylcétone 78°, pas de dépression par mélange.

Les résultats des mesures d'absorption sont groupés dans le tableau suivant :

		Alcool		Hexane	
R.	R′.	λ_{max}.	ε_{max}.	λ_{max}.	ε_{max}.
Me	Me	237	12 100	231	11 600
Me	iso-Pr	240	12 600	234	10 800
Me	tert-Bu	239	11 600	232	10 300
Me	iso-Bu	241	14 500	234	12 500
Me	néo-Pent	244	13 500	237	9 600
néo-Pent	néo-Pent	251	11 800	245	11 500

Mesures effectuées avec un spectrophotomètre Beckmann DU, équipé d'un photomultiplicateur d'électrons, largeur de bande effective 0,05 m μ, étalonnage en longueur d'onde sur les raies du mercure, écart maximal constaté 0,2 m μ.

La substitution par des radicaux de plus en plus ramifiés produit donc en effet bathochrome manifeste, aussi bien dans un solvant polaire que non polaire.

Il y a lieu de remarquer, cependant, que le déplacement de 3 mμ produit par l'introduction, dans l'un des radicaux, d'un premier méthyle en position γ du carbonyle reste pratiquement le même lorsqu'un second méthyle est introduit dans cette même position; en δ du carbonyle, par contre, le premier méthyle produit un déplacement bathochrome plus important (4 mμ) nettement renforcé pour deux méthyles (7 mμ). Le radical néopentyle a ainsi une influence nettement plus grande que le radical tertiobutyle, et la présence de deux radicaux néopentyles entraîne un déplacement du maximum d'absorption très important (14 mμ).

On constate donc qu'une cétone du type « disubstituée » peut absorber dans une région en principe caractéristique des cétones « trisubstituées ».

Un travail plus général se poursuit, sur des cétones de structures différentes ainsi que sur des diènes, afin de déterminer le degré de généralité de l'effet constaté et d'en trouver l'interprétation.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1123 et 64, 1942, p. 76; ÉVANS et GILLAM, *J. Chem. Soc.*, 1941, p. 815.

(2) P. ARNAUD, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1785.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par diffraction et microscopie électronique du nickel chargé électrolytiquement d'hydrogène.* Note (*) de MM. **André Janko** et **Pierre Michel**, transmise par M. Jean Wyart.

On sait que le nickel massif se charge en hydrogène lorsqu'il forme la cathode d'un bain d'acide sulfurique normal auquel on a ajouté 0,2 g/l de thiourée; l'anode étant en platine et la densité de courant de 20 mA/cm². Des mesures volumétriques ont montré que la quantité d'hydrogène absorbée ainsi par le nickel pouvait atteindre 0,7 at par atome de nickel ([1]).

L'un de nous a montré que le nickel chargé dans ces conditions en hydrogène présente aux rayons X, à côté du diagramme du métal non altéré, un diagramme d'une nouvelle phase pouvant être interprétée comme ayant un réseau cubique à faces centrées de paramètre compris entre $a = 3{,}71$ et $3{,}735$ Å.

L'hydrogène contenu après la charge dans le nickel s'élimine au bout de quelques heures; cette élimination est accompagnée d'une décroissance progressive de l'intensité de la raie $\{111\}$ de la phase ([2]).

Nous avons repris cette étude en utilisant la diffraction et la microscopie électronique. Le nickel étudié sous forme de tôle laminée était d'origines et de puretés différentes. Les échantillons étaient préalablement polis électrolytiquement afin de présenter une surface convenable pour l'examen par diffraction électronique sous incidence rasante. Après chargement en hydrogène on attaque rapidement la surface par HCl concentré afin de la nettoyer.

Une étude préalable aux rayons X avait montré que l'élimination de l'hydrogène dans le vide se faisait à une vitesse comparable à celle observée dans l'atmosphère.

En utilisant un appareil à diffraction électronique à une lentille magnétique et une tension de 60 kV nous avons les résultats suivants :

Diffraction par réflexion. — 1° Une tôle de nickel chargée en hydrogène présente à sa surface une nouvelle phase correspondant à un réseau cubique à faces centrées de paramètre $a = 3{,}83$ Å. Les raies correspondantes sont larges. Ce diagramme est très stable contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'étude en profondeur au moyen des rayons X, l'intensité des raies de diffraction ne paraît pas décroître avec le temps.

2° Les cristaux de nickel isolés traités de la même façon présentent par réflexion un diagramme de taches correspondant à la nouvelle phase mais ces points sont dédoublés en particulier dans le cas où la surface du cristal étudié est (111). Ce dédoublement correspond en réalité à deux

nouvelles phases toutes deux cubiques à faces centrées de paramètre l'une $a = 3{,}70$ Å, l'autre $a = 3{,}83$ Å. La forme de ces taches est notablement arquée ainsi que celles du nickel sous-jacent.

Diffraction par transmission. — 1° Des tôles polycristallines convenablement amincies par polissage électrolytique ont été étudiées par transmission et la même phase cubique à faces centrées de paramètre $a = 3{,}83$ Å a été retrouvée. Elle présentait des raies plus larges que celles du nickel dont on observait encore le diagramme. Il faut noter que la tôle de nickel avant chargement en hydrogène était formée de petits cristaux donnant des diagrammes d'anneaux constitués de nombreux points. Après chargement en hydrogène, le nickel non transformé donnait un diagramme de taches allongées en arcs de cercle ou même des anneaux presque continus. La nouvelle phase présentait toujours des cercles continus avec une légère orientation dans la plupart des cas.

2° Un cristal isolé examiné par transmission présentait après chargement en hydrogène les raies de deux phases cubiques à faces centrées $a = 3{,}70$ et $3{,}87$ Å. Un recuit prolongé à 400° fait disparaître la phase $a = 3{,}87$ Å et rend les raies de la phase $a = 3{,}70$ Å plus fines.

De cette étude par diffraction électronique on peut déduire :

1° L'existence d'une phase stable cubique à faces centrées de paramètre $a = 3{,}70$ Å identique à celle trouvée au moyen des rayons X;

2° Sur les cristaux isolés, la résolution des taches de diffraction conduit à admettre l'existence d'une deuxième phase de paramètre $a = 3{,}87$ Å qui est responsable de l'élargissement des raies de la phase observée sur les diagrammes polycristallins.

Cette étude a été complétée par l'examen des préparations au microscope électronique et par microdiffraction.

1. Les images obtenues tant au microscope électronique qu'au microscope métallographique montrent l'élargissement des joints de grains ainsi que la détérioration de la surface des cristaux au cours du chargement en hydrogène.

2. La microdiffraction a permis de mettre en évidence la présence de phases nouvelles dans les joints de grains.

Conclusions. — L'existence d'une phase nickel-hydrogène cubique face centrée de paramètre 3,70 Å découverte par les rayons X a été confirmée par diffraction électronique. Une deuxième phase de même type mais de paramètre 3,83 Å a été trouvée dans certaines conditions. L'existence de deux phases nickel-hydrogène avait déjà été supposée par B. Baranowski ([3]).

Les diagrammes donnés par ces phases en couches minces présentent une stabilité très grande. On peut difficilement admettre que ces diagrammes correspondent encore à des phases nickel-hydrogène. On peut supposer qu'elles correspondent à des modifications dans les couches

minces de nickel, modifications qui entraîneraient des changements dans les propriétés magnétiques comme celles signalées par différents auteurs (4) sur les poudres de nickel traitées dans l'hydrogène.

(*) Séance du 17 août 1960.

(1) B. BARANOWSKI et M. SMIALOWSKI, *Intern. J. Phys. Chem. Solids*, 12, 1960, p. 206; *Bull. Acad. Pol. Sc.*, sér. Sc. Chim., 7, 1959, p. 663.

(2) A. JANKO, *Naturw.*, 47, 1960, p. 225; *Bull. Acad. Pol. Sc.*, sér. Sc. Chim., 8, 1960, p. 131.

(3) B. BARANOWSKI, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, sér. Sc. Chim., géol. et géogr., 7, 1959, p. 891.

(4) P. W. SELWOOD, *Magnetochemistry*, Interscience Publ., 1956.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Obtention d'éthanol ioniquement pur.*
Note (*) de MM. **Georges Brière** et **Noël Félici**, transmise par M. Louis Néel.

La désionisation des liquides est possible grâce aux résines échangeuses d'ions. Totale dans le cas de l'eau, elle peut être poussée très loin avec des liquides organiques polaires tels que l'acétone et le nitrobenzène [1]. Il semble bien que l'éthanol ait été obtenu dans son état d'ionisation naturelle, la résistivité électrique atteinte concorde avec les données de l'électrométrie à l'inverse des résultats antérieurs.

Les propriétés chimiques de l'éthanol traduisent la labilité de l'atome d'hydrogène du radical oxhydrile. La formation d'alcoolate avec les métaux alcalins, en particulier, conduit à envisager une ionisation selon la réaction d'autoprotolyse : $C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5O^- + H^+$. Il en résulte nécessairement une conductibilité minimale limite due au transfert de protons au sein du liquide pur et à la mobilité des ions éthylate. La constante d'ionisation est définie par $K = (C_2H_5O^-).(H^+) = [C_2H_5O^-].[H^+]$ [2] elle est fonction de la température. Des mesures de f. é. m. de piles en milieu alcoolique et aussi d'autres méthodes ont permis d'atteindre K. Les valeurs, à 25° C, oscillent entre 15 et $4{,}2.10^{-20}$, celle de Danner [3] paraît la plus vraisemblable : $7{,}3.10^{-20}$. D'autre part, les mesures de conductimétrie et des nombres de transport des ions en solution éthylique, donnent les mobilités de H^+ et $C_2H_5O^-$, ce qui conduit à Λ_0 C_2H_5OH, 25° = 82,8 [4]. Il est donc possible de calculer la conductibilité limite que devrait avoir l'éthanol parfaitement pur, on trouve pour $K = 7{,}3.10^{-20}$, $2{,}24.10^{-11}$ mho.cm^{-1}, soit une résistivité de 44 700 MΩ.cm. Les chiffres extrêmes publiés pour K donneraient $31\,200 < \rho_{\lim} < 59\,000$ MΩ.cm.

Les résistivités obtenues jusqu'ici après purifications très soignées, étaient toujours bien plus faibles : signalons la valeur de Carvallo (1914) qui est de 110 MΩ.cm à 17° [5] et celle de Danner (1922) atteignant 740 MΩ.cm à 25°. Ces valeurs n'ont jamais été dépassées, par la suite il apparaît au contraire des valeurs aussi faibles que 10 000 Ω.cm (inférieures à la résistivité de l'eau pure !). La distillation est un moyen de purification insuffisant : toute pollution ionique vient perturber les mesures (il suffit d'un apport de 3.10^{-8} moles/l d'électrolyte entièrement dissocié pour diminuer de moitié la résistivité de 740 MΩ.cm obtenue par Danner), par contre la signification des mesures de f. é. m. semble moins sujette à caution puisqu'elles résultent de l'introduction d'une quantité connue d'électrolyte de l'ordre de 10^{-2} moles/l vis-à-vis de laquelle les pollutions sont négligeables. Il est à noter cependant que l'erreur due à l'irréversibilité de la pile tend à donner une valeur trop faible de la dissociation, tout comme les pollutions électrolytiques quand on mesure la résistivité.

L'utilisation d'échangeurs d'ions a permis de trouver une concordance entre l'électrométrie et la conductimétrie de l'éthanol, la résistivité limite

atteinte, à 25°, pour de l'alcool ne contenant plus que 500.10^{-6} d'eau, étant de 43 500 MΩ.cm à l'issue de nos expériences.

Notons que ce nombre est indépendant du champ électrique appliqué dans un intervalle de 50 à 1 000 V/cm, et de la nature du métal des électrodes, dans la limite de précision de nos mesures, à condition qu'il s'agisse d'un métal poli et propre (les impuretés occluses par adsorption dans le platine platiné en prohibent l'emploi). Nous avons utilisé successivement le tungstène, le nickel et enfin le platine, à la fabrication d'électrodes planes afin d'obtenir un champ uniforme. Une tension continue, stabilisée, étant appliquée aux électrodes parallèles, la polarité de la cellule de mesure est inversée régulièrement jusqu'à égalité des courants dans les deux sens et élimination de toute polarisation.

Discussion. — Sauf faute grossière dans la technique des mesures nos expériences donnent pour la résistivité des nombres qui ne peuvent être erronés que par *défaut*. La valeur du coefficient d'ionisation $K = 15.10^{-20}$ donnée par Macfarlane et Hartley ([7]) est donc à peu près sûrement inexacte car elle correspond à 31 200 MΩ.cm. Le nombre de Danner ($K = 7{,}3.10^{-20}$) le plus souvent admis dans la littérature concorde remarquablement bien avec nos résultats (il donne 44 700 MΩ.cm). Cependant, comme il n'est pas absolument prouvé que la résistivité avait dans nos expériences atteint sa limite, on peut se demander s'il n'est pas, lui aussi, un peu fort, surtout si l'on tient compte de la valeur annoncée par Larsson ([8]) qui correspond à 59 000 MΩ.cm.

En conclusion on peut dire qu'une valeur vraisemblable de la résistivité de l'alcool éthylique est 50 000 MΩ.cm à 25° C, soit un coefficient de dissociation $K = 6.10^{-20}$ avec une erreur de l'ordre de 10 %.

Mode opératoire. — Nous avons employé un mélange en volumes égaux de résines polysulfonées et polyaminées à groupements actifs acides et basiques forts, de type analytique, parfaitement insoluble dans l'éthanol, stable jusqu'à 40° C et contenant au départ 50 à 60 % d'eau de constitution. L'alcool est soumis à une élution sur la résine mise en colonne (diamètre, 35 mm; hauteur, 80 cm), il passe dans la cellule de mesure et la nettoie progressivement, il est enfin recyclé à l'aide d'une pompe à membrane, à la vitesse de 10 l/h. A l'exception de la pompe dont le corps et les clapets sont en téflon, la totalité du circuit est en verre pyrex et maintient l'alcool à l'abri de l'air et des pollutions. L'alcool entraîne l'eau de la résine et doit être déshydraté périodiquement par tamis moléculaire et distillation permettant d'atteindre une teneur en eau inférieure à 250.10^{-6} dans les conditions d'emploi. Finalement nous avons pu étudier pendant quelques heures de l'alcool ne contenant que 500.10^{-6} d'eau et circulant en permanence sur la résine par recyclage. L'ensemble de l'appareillage étant à la température ambiante nous avons trouvé alors une résistivité comprise entre 10^4 et 2.10^4 MΩ.cm, l'alcool étant maintenu à 25° C dans la cellule de mesure au moyen d'un thermostat. Nos expériences ayant

montré par ailleurs que l'action de la résine est favorisée aux basses températures, une circulation de liquide refroidi par l'eutectique acétone-neige carbonique, a été installée autour de la colonne de résine. Une teneur en eau de 500.10^{-6} donne alors les nombres suivants, l'alcool étant toujours à 25° C au moment de la mesure :

ρ_{lim} à 25° (MΩ. cm.)................	15.10^3.	22.10^3.	28.10^3.	$43{,}5.10^3$
$\theta_{max.}$ de la résine (°C)...........	25	13	0	−45

Ces températures ne sont données qu'à titre indicatif, elles correspondent au liquide réfrigérant après contact avec la colonne de résine et sont certainement trop élevées, l'éthanol, en fin de refroidissement passe sur une résine dont la température doit être voisine de — 80° C. L'action du froid semble avoir une limite et la résistivité vraie de l'alcool ioniquement pur paraît atteinte (ou du moins approchée de très près). Cette action du froid qui n'a jamais été signalée suggère la possibilité d'une adsorption totale des ions par la résine, le phénomène habituel d'échange étant plutôt contrarié par le ralentissement de la diffusion lors de l'abaissement de la température. Notons que la constante diélectrique passe, pour l'alcool, de 24 à 25° C, à 46 à — 80° C et il a été reconnu que l'échange se produit d'autant plus facilement que le liquide est plus polaire ([6]). Dans des conditions identiques, la conductibilité mesurée varie linéairement avec la teneur en eau de l'alcool, entre 0 et $4\,000.10^{-6}$, elle passe de $2{,}3.10^{-11}$ (valeur extrapolée) à $4{,}7.10^{-11}\ \Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$ (à 25°). Signalons enfin qu'en passant de 20 à 30° C, la conductibilité est multipliée par 1,5 au lieu de 1,84 pour l'eau pure dans le même intervalle.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) N. Felici, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 654.
([2]) Concentration en ions-grammes par litre.
([3]) Danner et Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 2824.; Danner, *J. Amer. Che. m. Soc.*, 44, 1922, p. 2832.
([4]) M. Barak et H. Hartley, *Z. physik. Chem.*, 165, 1933, p. 290.
([5]) Carvallo, *Ann. Phys.*, 9e série, 2, 1914, p. 210.
([6]) R. Kunin, *Ion exchange resins*.
([7]) Macfarlane et Hartley, *Phil. Mag.*, 7, n° 13, 1932, p. 425.
([8]) E. Larsson, *Thèse*, Lund., 1924.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Application d'une nouvelle méthode électrochimique à l'étude de l'inhibition par les amines de la corrosion du fer.* Note (*) de MM. **Michel Cappelaere** et **Gérard Montel**, transmise par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié l'action de plusieurs amines sur la corrosion du fer à l'aide d'une nouvelle méthode électrochimique et par des mesures de débits des piles Fe-Cu et Fe-Zn. L'action cathodique de ces amines est négligeable. Mais elles peuvent provoquer une inhibition ou une stimulation anodique de la corrosion suivant le pH de la solution corrosive et la concentration de cette solution en amine.

Nous avons exposé dans une Note précédente [1], les résultats de nos recherches sur l'inhibition de la corrosion du fer, par deux composés organiques, l'acide thioglycolique et l'alcool propargylique. Nous avons poursuivi ce travail en étudiant l'action de certaines amines sur la corrosion du fer Armco par une solution de chlorure de sodium 3 %.

Nous avons utilisé les méthodes expérimentales qui ont été décrites dans la Note précédente. En outre, nous avons mis au point une nouvelle méthode qui permet de suivre, par des mesures d'intensités, l'activité des anodes et des cathodes locales formées à la surface du fer en contact avec la solution corrosive : nous avons associé pour cela une électrode de fer plongée dans une solution de chlorure de sodium aérée, d'une part à une demi-pile $Cu/CuSO_4N$, d'autre part à une demi-pile $Zn/ZnSO_4N$ (*fig.* 1). Les cathodes de l'éprouvette de fer étaient dépolarisées par un courant d'oxygène. Dans ce montage, le fer joue à la fois le rôle d'anode et de cathode : il se trouve donc dans des conditions voisines des conditions réelles de corrosion.

On peut considérer I_1 (*fig.* 1) comme la somme de deux termes

$$I_1 = I_3 + I_5,$$

où I_3 est l'intensité du courant qui passe directement du zinc au cuivre et I_5 l'intensité du courant issu des anodes locales de l'éprouvette de fer et dirigé vers la cathode de cuivre.

De même, $I_2 = I_3 + I_4$, où I_4 est l'intensité du courant qui provient de l'anode en zinc et qui se dirige vers les cathodes locales de l'éprouvette de fer.

Si l'on ajoute un inhibiteur à la solution corrosive, I_3 reste pratiquement constant. Si l'inhibiteur est anodique, I_5 diminue et, par conséquent, I_1 diminue. Par compensation, I_2 augmente. De même, si l'inhibiteur est cathodique, I_4 diminue et, par conséquent, I_2 diminue. Par compensation, I_1 augmente.

Mais si l'on introduit dans la solution de chlorure de sodium un accélérateur de corrosion, on observe des phénomènes comparables aux précédents : ainsi, un accélérateur anodique provoque une augmentation de l'intensité I_5, qui se traduit par une augmentation de I_1. Par compensation, I_2 diminue. Une accélération anodique et une inhibition cathodique

conduisent donc à des résultats identiques; l'étude de l'action du composé étudié sur le débit des piles Evans ou galvaniques permet de lever cette incertitude.

Nous avons appliqué cette méthode, en particulier, à l'étude des amines

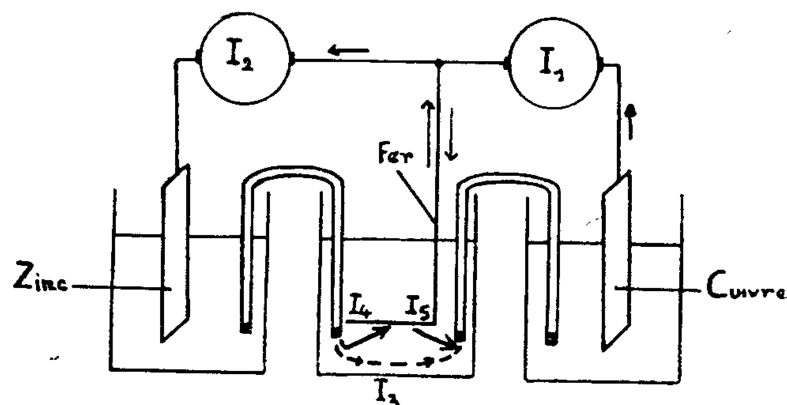


Fig. 1.

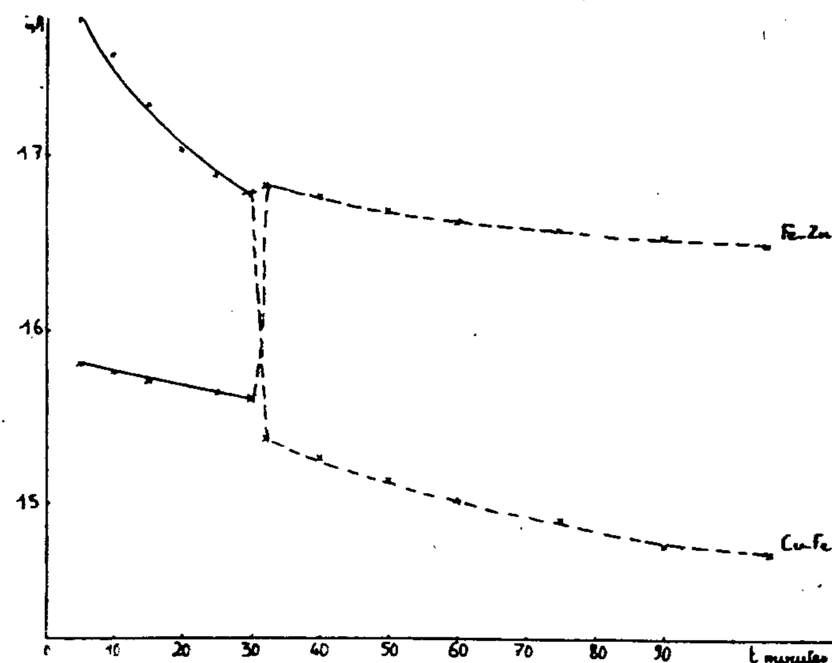


Fig. 2.

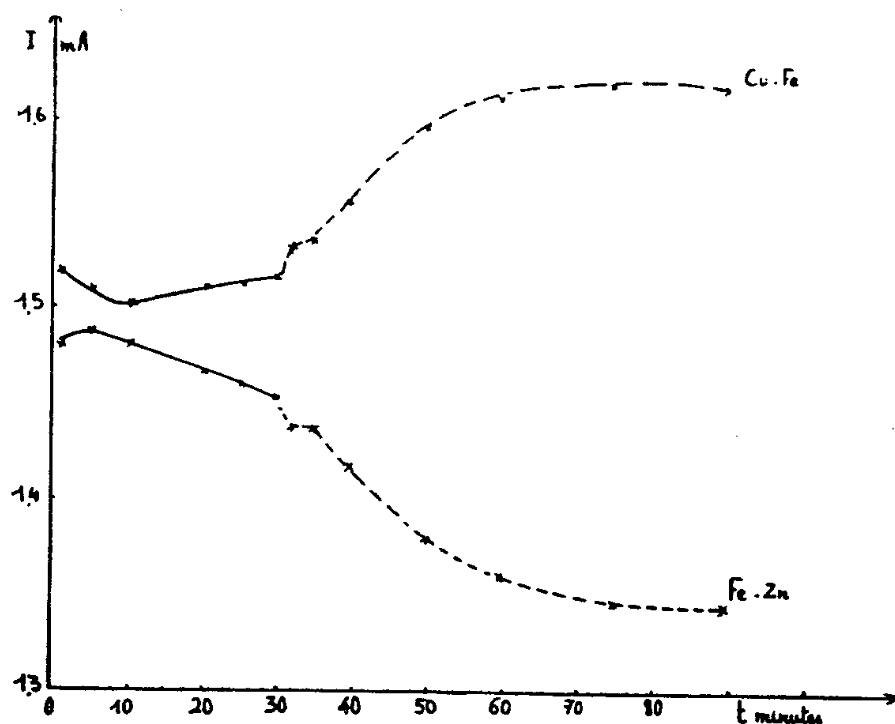


Fig. 3.

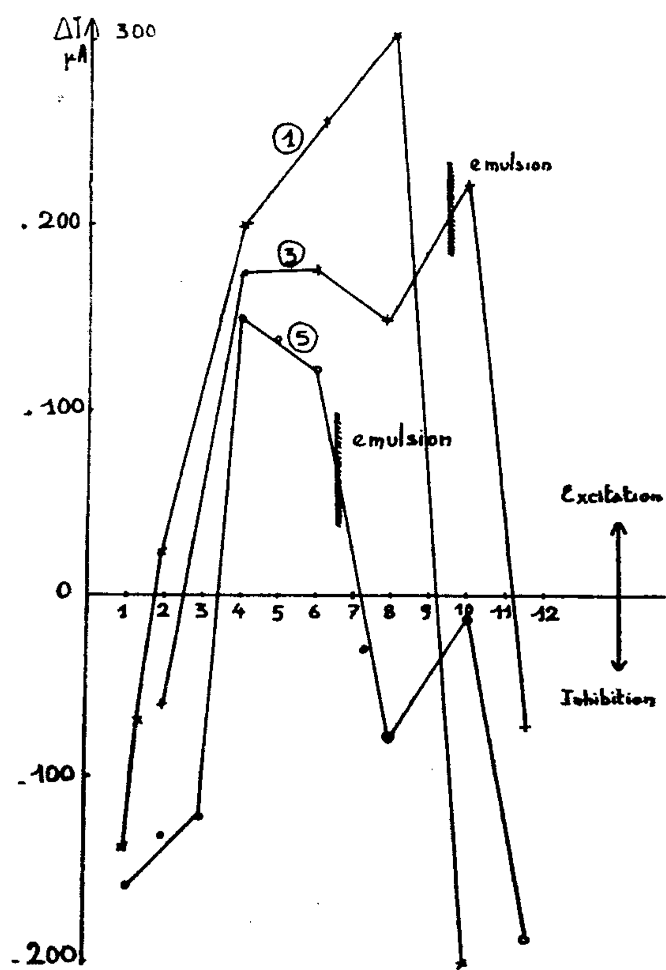


Fig. 4.

suivantes : monoamyl-, diamyl-, triamylamine; triméthyl-, triéthyl-, tripropyl-, tributylamine.

L'action de ces amines dépend du pH de la solution corrosive. On voit par exemple, sur les figures 2 et 3, les effets d'une addition de tripropylamine sur le fonctionnement de la bipile : les courbes de la figure 2 ont été obtenues avec une solution de chlorure de sodium à pH 1, celles de la figure 3 avec une solution de chlorure de sodium à pH 8. On observe deux effets inverses.

Mais ces amines exercent une action négligeable sur la corrosion du fer lorsque celui-ci constitue la cathode de la pile galvanique Fe-Zn [1]. Les courbes de la figure 2 traduisent donc une inhibition anodique et les courbes de la figure 3 une stimulation anodique de la corrosion.

Cette conclusion est vérifiée par l'étude de l'action des amines sur la corrosion du fer, lorsque celui-ci constitue l'anode de la pile galvanique Fe-Cu [1] : on voit, en effet, sur la figure 4, l'influence du pH de la solution anodique sur l'action de la triméthylamine (courbe 1), tripropylamine (courbe 3), de la triamylamine (courbe 5).

Nous avons porté en ordonnées, sur cette figure, la différence ΔI des intensités débitées par la pile (pour un pH anodique donné), lorsque la

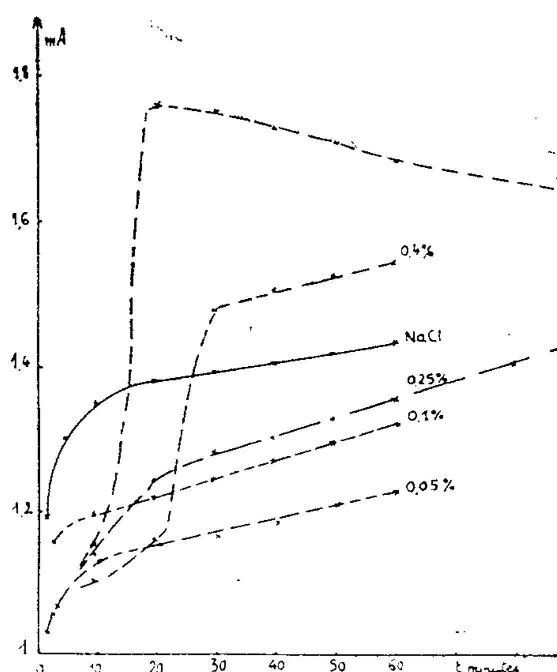


Fig. 5.

solution contient (I_{inh}) ou ne contient pas (I_0) d'amine $(\Delta I = I_{inh} - I_0)'$: ainsi, la partie inférieure du diagramme correspond à une inhibition, la partie supérieure à une stimulation de la corrosion. On voit, en particulier, que la tripropylamine est inhibitrice à pH 1, et stimulatrice à pH 8. Il existe, en général, pour chaque amine, un domaine de pH où elle provoque une accélération de la corrosion. On assiste, au contraire, à une inhibition aux pH acides ou basiques.

Mais l'action stimulatrice des amines est également liée à leur concentration dans le milieu corrosif. On voit, par exemple, sur la figure 5, que la tripropylamine provoque une stimulation de la corrosion à pH 6 si sa concentration est égale ou supérieure à 0,4 %. Au contraire, on observe une action inhibitrice si cette concentration est égale ou inférieure à 0,25 %.

L'interprétation de ces phénomènes fait l'objet de nos recherches actuelles.

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) M. CAPPELAERE et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 379.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Paris*
et Centre d'Études de Chimie métallurgique, Vitry.)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Sur les possibilités d'analyse locale d'un échantillon par utilisation de son émission ionique secondaire.* Note (*) de MM. **Raymond Castaing**, **Bernard Jouffrey** et **Georges Slodzian**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Le bombardement d'un échantillon par un faisceau d'ions primaires entraîne notamment l'émission d'ions secondaires caractéristiques de la région bombardée. Ce phénomène peut servir de base à une méthode d'analyse élémentaire permettant d'obtenir automatiquement la carte de distribution des divers éléments qui constituent l'échantillon.

Le bombardement d'une surface métallique par un faisceau d'ions positifs donne naissance à divers phénomènes; l'un des plus importants est l'émission d'électrons secondaires, étudiée notamment par l'un de nous [1]. Lors de cette étude, conduite dans des conditions telles que toute contamination de l'échantillon soit évitée, une émission notable d'ions positifs de faible énergie avait pu être mise en évidence. Nous avons entrepris de séparer au spectrographe de masse la partie de cette émission qui correspond à une simple diffusion des ions primaires par la cible et la partie qui résulte d'une véritable émission secondaire. Il est essentiel d'opérer sur des surfaces propres et, par suite, d'éviter toute « contamination », organique ou autre, de la région bombardée. On y arrive en utilisant un faisceau d'ions primaires de densité suffisante; les conditions expérimentales sont alors celles de la pulvérisation cathodique et la surface reste parfaitement propre.

Le montage expérimental que nous avons utilisé est représenté sur la figure 1. Un déflecteur électrostatique D dirige vers une cible M un faisceau d'ions d'énergie 4 000 eV issu d'un canon C. La cible M constitue l'anode-source d'une lentille à immersion L_1, qui comporte en outre un wehnelt W_1 porté à la même haute tension positive que M (quelques kilovolts) et une cathode K_1 reliée à la masse. Cette lentille à immersion accélère les ions secondaires positifs issus de la surface de la cible M et les focalise en une image réelle I_1. Dans une première série d'expériences, nous avons placé la lentille à immersion L_1 à l'entrée d'un spectrographe de masse. Un diaphragme *d*, disposé au cross-over de la lentille L_1, tient lieu de fente d'entrée pour le spectrographe; il permet en outre d'éliminer pratiquement du faisceau analysé ceux des ions émis par la cible M qui quittent sa surface avec une énergie initiale supérieure à quelques électron-volts. Nous avons pu ainsi constater que la composante de faible énergie du faisceau ionique émis par la cible contient une part importante d'ions secondaires caractéristiques. Par exemple, dans le cas d'une cible d'aluminium pur bombardée par des ions argon, le pic Al^+ observé au spectrographe de masse est environ 10 fois plus intense que le pic A^+ formé par les ions primaires diffusés par la cible avec une faible vitesse initiale. La figure 2 représente le spectre obtenu dans le cas d'une cible de magnésium. Les

trois pics situés à gauche correspondent aux trois isotopes $_{24}$Mg, $_{25}$Mg et $_{26}$Mg. On remarque, d'autre part, à droite du pic A^+ (M = 40), un triplet correspondant aux masses 42, 43 et 44 qu'on peut vraisemblablement attribuer à des ions $(MgOH_2)^+$, un phénomène analogue se produisant dans le cas de l'aluminium.

Des résultats similaires avaient été obtenus, dans des conditions expérimentales assez différentes, par divers auteurs; citons notamment les travaux de Benjaminovitch et Veksler [2] où des échantillons de tantale et de nickel placés dans un vide d'environ 10^{-6} mm Hg étaient bombardés

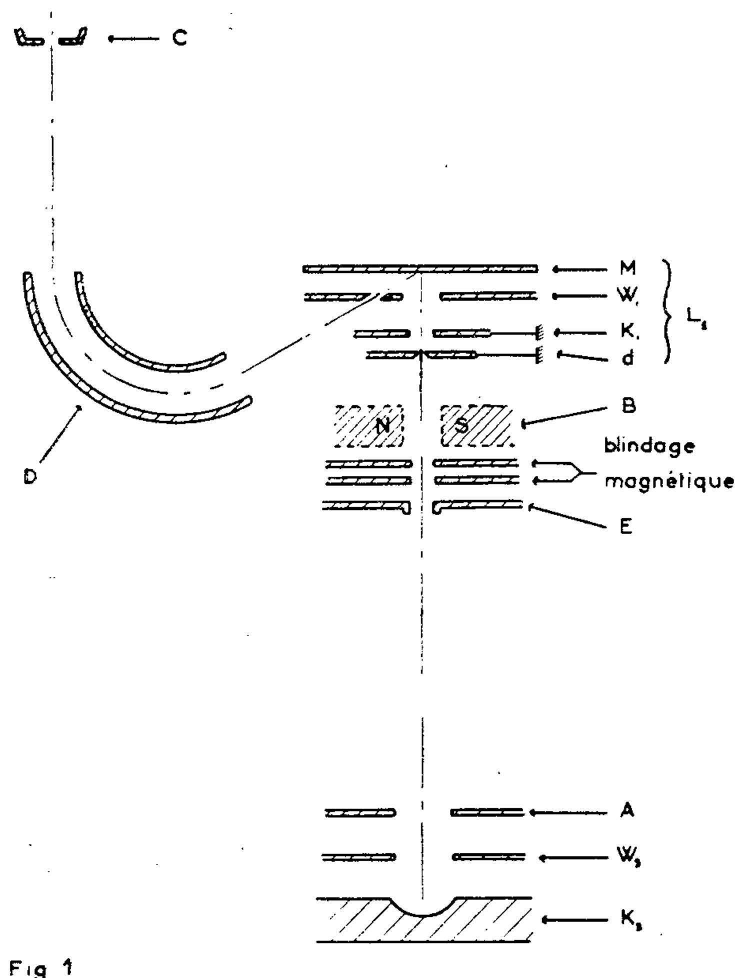


Fig 1

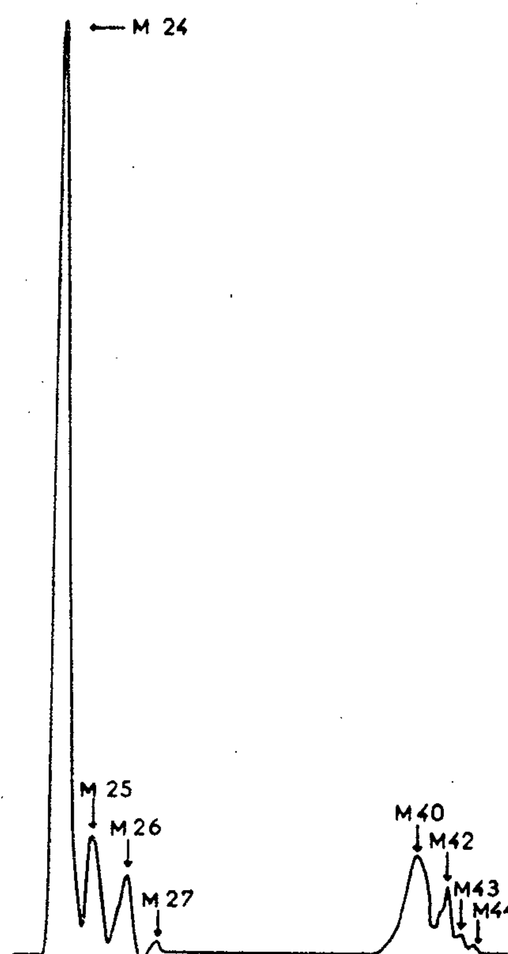


Fig. 2

par des ions Cs^- d'énergie comprise entre 2 000 et 3 000 eV. Honig [3], par contre, bombardant une cible d'argent par des ions Xe^+ d'énergie inférieure à 500 eV, obtient toute une liste d'ions secondaires positifs où figurent notamment, outre les ions Ag^+ et Ag_2^+, des ions K^+, Na^+ et Mg^+ en nombre comparable. Il semble donc très important, pour obtenir une émission secondaire vraiment caractéristique, d'utiliser une densité ionique incidente assez élevée pour que la surface de l'échantillon reste parfaitement propre au cours du bombardement, et d'éloigner la cible de la région où sont produits les ions primaires.

Dans une seconde série d'expériences, nous avons cherché à mettre directement en évidence, sur un écran fluorescent, l'image ionique I_1 elle-même. Cette image est formée par les particules mêmes dont est constituée la cible, et l'on peut considérer, tout au moins dans le cas d'un échantillon dont les divers éléments présentent une émission ionique secondaire comparable, que l'image I_1 reproduit dans l'espace une véritable tranche superficielle de l'échantillon examiné.

Pour observer commodément cette image, nous avons utilisé un convertisseur d'image du type proposé par Möllenstedt, qui a été étudié récemment par l'un de nous [4] : l'image ionique I_1 vient se former sur une cathode concave K_2 où elle donne naissance à une émission secondaire d'électrons; le wehnelt W_2 et l'anode A (*fig.* 1) focalisent ces électrons sur un écran fluorescent E en une image définitive I_2. Un aimant permanent amovible B permet d'appliquer sur le trajet du faisceau ionique, avant son passage par le trou central de l'écran E, un champ magnétique de déflection qui permet de séparer grossièrement les diverses images ioniques composantes. Les cibles que nous avons utilisées étaient préparées par juxtaposition de divers échantillons formés d'éléments purs ou de composés définis. Les images obtenues ont généralement une luminosité suffisante pour un examen commode à un grossissement de l'ordre de 100. Elles sont de qualité équivalente à celle qu'on obtiendrait par utilisation d'un microscope à émission électronique secondaire utilisant une lentille de même champ extracteur, ce qui montre notamment que les ions proviennent de la surface même de l'échantillon et non d'une ionisation par le faisceau incident de particules arrachées à l'état neutre. L'émission ionique secondaire est particulièrement intense pour le silicium, l'aluminium et le magnésium, un peu plus faible pour le béryllium, le cuivre et le nickel. Les halogénures alcalins conduisent à une émission très intense de l'ion métallique; par contre, un échantillon de graphite ne conduit pas à une émission décelable d'ions positifs caractéristiques. Nous nous proposons, bien entendu, de reprendre les essais en renversant le sens du champ extracteur dans la lentille L_1.

Ces essais sont à rapprocher des expériences de Bernard et Goutte [5] qui consistent à former à partir d'ions secondaires H^- l'image de la surface d'un échantillon. Il est toutefois à noter qu'il s'agit ici d'ions caractéristiques; la séparation des diverses images ioniques composantes au moyen d'un spectrographe de masse approprié permettra donc d'obtenir automatiquement la carte de distribution superficielle des différents éléments constituant l'échantillon. Nous utiliserons dans ce but un prisme magnétique du type proposé par Cotte, récemment étudié par Hennequin [6]. Ce prisme magnétique, grâce à ses propriétés de focalisation dans les deux directions, permet en effet de séparer les diverses images ioniques composantes sans affecter sensiblement leur qualité.

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) G. Slodzian, *Diplôme d'Études Supérieures*, Toulouse, décembre 1956.
(2) M. B. Benjaminovitch et V. I. Veksler, *J. Phys. techn.*, 26, nº 8, 1956, p. 1671.
(3) Honig, *J. Appl. Phys.*, 29, 1958, p. 3.
(4) B. Jouffrey, *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, juin 1960.
(5) R. Bernard et R. Goutte, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2597.
(6) J.-F. Hennequin, *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, février 1960.

(Laboratoire de Physique des Solides, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le triphosphate pentapotassique.* Note (*) de M[lle] **Claudine Morin** et M. **André Boullé**, transmise par M. Georges Chaudron.

Préparation de l'hydrate $K_5P_3O_{10}2H_2O$ qui existe sous deux formes cristallines. Mise en évidence, au cours de l'évolution thermique, de deux combinaisons moléculaires caractérisées par leurs diagrammes X et formées, d'après les chromatogrammes, de mono- et de diphosphates.

Le triphosphate anhydre $K_5P_3O_{10}$ a été signalé par Morey (1) dans son étude du diagramme de phases $K_2O\ P_2O_5$—$2K_2O\ P_2O_5$. Ce composé, dont la fusion n'est pas congruente, s'obtient facilement par déshydratation à 370° de mélanges de monophosphates : $H_2KPO_4 + 2HK_2PO_4$ tels que le rapport $R = K_2O/P_2O_5$ soit celui correspondant au triphosphate $R = 1{,}66$.

Nous avons préparé l'hydrate : $K_5P_3O_{10}2H_2O$,

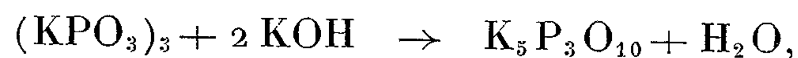
— soit en abandonnant à l'air le sel anhydre, très hygroscopique (2), jusqu'à ce qu'il ait fixé environ 20 % de son poids d'humidité, puis séchant le produit sous vide à la température ordinaire;

— soit à partir de solutions obtenues elles-mêmes :

par dissolution du sel anhydre et filtration, car il contient toujours un peu de polyphosphate insoluble de Kurrol;

par attaque dans un mortier de $Ag_5P_3O_{10}$ insoluble par une solution de KCl (en quantité stœchiométrique) et filtration pour séparer AgCl

par hydrolyse à 80° C d'une solution de trimétaphosphate $(KPO_3)_3$ en présence de potasse selon la méthode indiquée par Thilo (3) pour préparer $Na_5P_3O_{10}$



$$(KPO_3)_3 + 2\,KOH \rightarrow K_5P_3O_{10} + H_2O,$$

Les solutions sont : soit évaporées à l'air à $t < 30°$ ou sous vide au voisinage de 0°, soit précipitées par l'éthanol.

L'examen des diagrammes X montre que $K_5P_3O_{10}\,2H_2O$ peut exister sous deux formes cristallines α et β. A partir des solutions, par évaporation, la variété α apparaît seule; par addition d'éthanol, la variété β se dépose, parfois mélangée à la forme α.

L'hydratation du triphosphate anhydre donne l'une ou l'autre des variétés, mais plus fréquemment l'hydrate α.

Les valeurs de R et la teneur en eau sont, d'après l'analyse chimique de deux échantillons :

pour l'hydrate α : $R = 1{,}68$, $H_2O = 7{,}60$ % (pour le dihydrate, théoriquement 7,44 %);

pour l'hydrate β : $R = 1{,}63$, $H_2O = 8{,}70$ %.

Les diagrammes X sont caractéristiques; les distances réticulaires sont données ci-dessous. Les chromatogrammes indiquent que le triphosphate est toujours accompagné de traces de diphosphate.

Les courbes de thermo-pesée (vitesse de chauffe : 100°/h; prise d'essai : 800 mg) ont été enregistrées. Pour les deux variétés, on observe, au cours de la déshydratation : 1° un arrêt mis en évidence par les paliers des courbes à : 150-190° pour α, 120-170° pour β; 2° un ralentissement de 220 à 260° plus accentué pour β; 3° la fin du départ d'eau à 350°; on retrouve alors le triphosphate anhydre initial.

Les produits trempés dans les intervalles de températures précédents sont caractérisés par leurs diagrammes X. Nous les désignons par A et B.

Produit A. — A partir de la variété α, par exemple, une première perte d'eau a lieu de 130 à 150° puis, de 150 à 190°, la composition est constante et représentée par la formule $5\ K_2O\ 3P_2O_5\ 2{,}45\text{-}2{,}65\ H_2O$ ($5\ K_2O\ 3P_2O_5 = 2K_5P_3O_{10}$). Le produit A, nouveau, est soluble dans l'eau et très hygroscopique; d'après les chromatogrammes, le triphosphate a complètement disparu, seuls sont présents les anions mono- et diphosphoriques dans des proportions déterminées par l'analyse potentiométrique; le rapport x du nombre de groupements PO_4^{3-} au nombre de groupements $P_2O_7^{4-}$ varie de 2,0 à 2,5 mais, en général, il est voisin de 2,1.

Ces résultats ne permettent pas de représenter par une formule simple le composé A, mais ils impliquent que les atomes d'hydrogène des molécules d'eau non encore éliminées à 150° assurent avec les atomes de potassium le nombre convenable de cations. En effet, il est possible, d'après les indications précédentes et dans le cas où $x = 2$, par exemple, de représenter A par une formule telle que : $2M_3^1PO_4\ M_4^1P_2O_7$ équivalente à $7{,}5\ M_2^1O\ 3P_2O_5$; celle-ci est en accord avec la formule résultant de l'analyse chimique : $5K_2O\ 2{,}45\text{-}2{,}65\ H_2O\ 3P_2O_5$ si H_2O joue le même rôle que K_2O.

Produit B. — Le domaine d'existence de ce composé d'après l'examen des diagrammes X s'étend de 220 à 260°, la quantité d'eau diminuant progressivement de telle manière que, pour $5K_2O\ 3P_2O_5$ il y ait 2,0 H_2O à 220° et 1,8 H_2O à 260°. Le produit B est soluble dans l'eau, hygroscopique. Les chromatogrammes révèlent la présence des anions : triphosphorique (en traces), di- et monophosphoriques; les taches correspondant à ce dernier anion étant plus faibles que sur les chromatogrammes du produit A. D'après l'analyse potentiométrique $x = 0{,}90\text{-}0{,}85$ soit sensiblement un groupement PO_4^{3-} par groupement $P_2O_7^{4-}$. Plusieurs formules simples peuvent traduire ces résultats; pour tenir compte de la stabilité thermique des constituants possibles, une seule doit être considérée, à savoir : $HK_2PO_4HK_3P_2O_7$ équivalente à $5K_2O\ 2H_2O\ 3P_2O_5$, l'eau étant encore dans ce cas de l'eau de constitution. Cette formule fait intervenir le diphosphate tripotassique $HK_3P_2O_7$ préparé par Osterheld et Audrieth [4] qui n'ont pas donné le diagramme X. Nous avons reproduit leur mode

opératoire; le diagramme X du produit obtenu présente les raies du composé B et du polyphosphate de Kurrol; le chromatogramme indique la présence dans la fraction soluble des anions mono- et diphosphoriques. Ces essais n'apportent donc aucune connaissance complémentaire sur B.

De toutes manières, il est intéressant de signaler pour les phosphates de potassium, la formation de composés : sels doubles, associations moléculaires, etc., caractérisés par leurs diagrammes X. Rappelons, en effet, que nous avons trouvé ([5]) ainsi que Thilo et Grunze ([6]) au cours de l'évolution thermique de H_2KPO_4 (et aussi de $H_2K_2P_2O_7$) un composé C représenté par la formule $2H_2KPO_4H_2K_2P_2O_7$. En solution les corps A, B, C se comportent comme des mélanges de mono- et de diphosphates, mais seules les déterminations de structures (cristalline et moléculaire) permettront de préciser leur vraie nature.

Distances réticulaires :

$K_5P_3O_{10}$: 6,00 f; 4,88 f; 4,70 f; 3,88 tf; 3,77 tf; 3,54 tf; 3,24 Mf; 3,02 tf; 2,97 TF; 2,93 f; 2,89 f; 2,88 f; 2,78 tf; 2,72 F; 2,69 tf; 2,54 f; 2,47 tf ; 2,42 tf; 2,41 f; 2,39 tf; 2,35 Mf; 2,33 M; 2,31 f; 2,26 f; 2,19 tf; 2,11 Mf; 1,92 MF; 1,85 M;

$K_5P_3O_{10}2H_2O$ α : 9,25 M; 5,51 TF; 5,19 MF; 4,99 tf; 4,52 tf; 4,20 tf; 4,06 tf; 3,60 Mf; 3,45 M; 3,41 tf; 3,31 MF; 3,26 tf; 3,24 tf; 3,18 tf; 3,11 Mf; 3,09 Mf; 3,05 F; 3,03 F; 3,01 f; 2,94 M; 2,91 Mf; 2,85 Mf; 2,81 tf; 2,76 MF; 2,69 tf; 2,61 tf; 2,56 MF;

$K_5P_3O_{10}2H_2O$ β : 14,2 MF; 8,90 MF; 8,48 f; 7,08 f; 6,86 f; 6,31 Mf; 5,47 Mf; 5,30 M; 5,05 Mf; 4,74 f; 4,58 M; 4,42 tf; 4,24 Mf; 4,00 Mf; 3,60 Mf; 3,50 M; 3,27 Mf; 3,23 Mf; 3,07 TF; 3,04 Mf; 3,015 M; 2,97 M; 2,91 F; 2,84 f; 2,83 f; 2,79 MF; 2,69 tf;

Composé A : 4,84 tf; 4,46 f; 4,33 Mf; 3,97 f; 3,16 tf; 3,05 F; 3,01 M; 2,92 M; 2,85 MF; 2,76 tf; 2,60 tf; 2,49 Mf; 2,41 f; 2,21 M; 2,16 M; 2,09 M; 1,95 f;

Composé B : 6,55 tf; 4,66 tf; 3,87 tf; 3,76 Mf; 3,52 f; 3,36 f; 3,22 MF; 3,07 tf; 3,02 MF; 2,97 MF; 2,93 f; 2,87 f; 2,84 F; 2,76 tf; 2,66 f; 2,49 f; 2,48 f; 2,45 f.

(*) Séance du 1er août 1960.

([1]) G. W. Morey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4724-4726.
([2]) J. R. Van Wazer, *Phosphorus and its compounds*, Interscience Publishers, 1958.
([3]) E. Thilo et H. J. Seemann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 267, 1951, p. 65-75.
([4]) R. K. Osterheld et L. F. Audrieth, *J. phys. Chem.*, 56, 1952, p. 38-42.
([5]) A. Boullé, M. Dominé-Bergès et C. Morin, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1772.
([6]) E. Thilo et H. Grunze, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 281, 1955, p. 262-283.

*(Laboratoire de Chimie
de l'École Nationale supérieure des Mines, Paris.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure et les propriétés des composés formés par l'oxyde de germanium avec les oxydes de zirconium et d'hafnium.* Note (*) de MM. **Jean Lefèvre** et **Robert Collongues**, transmise par M. Georges Chaudron.

Dans plusieurs Communications précédentes ([1]), ([2]), nous avons étudié les propriétés des solutions solides formées par l'oxyde de germanium GeO_2 avec la zircone. Ces recherches nous ont permis de mettre en évidence dans les systèmes ZrO_2-GeO_2 et HfO_2-GeO_2 l'existence de composés nouveaux.

Nous nous proposons, dans cette Note, de décrire leur structure et leurs principales propriétés.

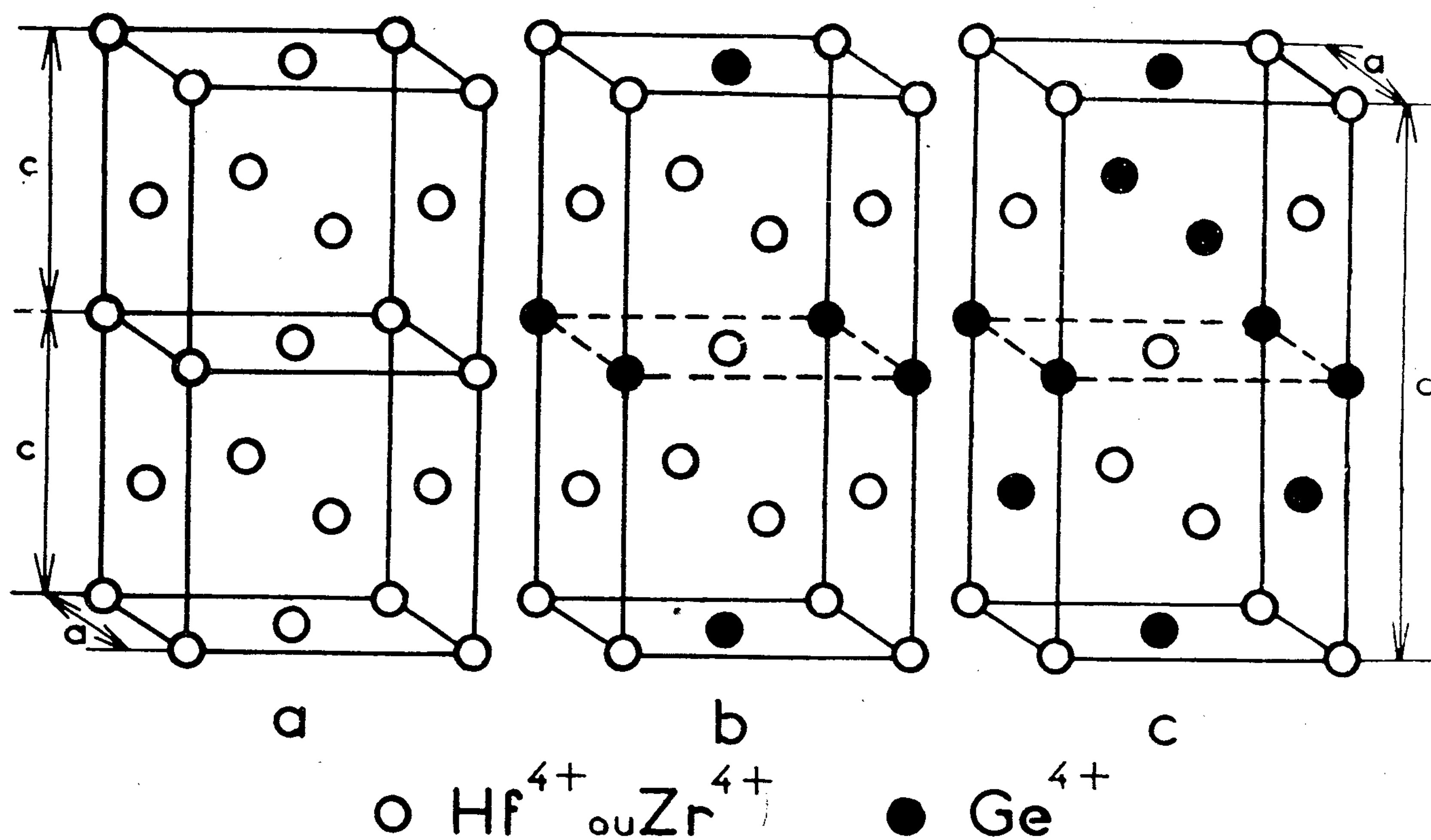


Fig. 1. — Répartition des cations dans les structures des différentes phases quadratiques des systèmes ZrO_2-GeO_2 et HfO_2-GeO_2 :
a. ZrO_2 ou HfO_2 quadratique;
b. Zr_3GeO_8 ou Hf_3GeO_8;
c. $ZrGeO_4$ ou $HfGeO_4$.

Le seul composé connu dans les systèmes envisagés était $ZrGeO_4$ ([3]). Nous avons préparé, pour la première fois, par la méthode de coprécipitation à l'état amorphe ([4]), les composés Zr_3GeO_8, $HfGeO_4$ et Hf_3GeO_8.

a. Les composés $ZrGeO_4$ et $HfGeO_4$ sont du type scheelite, et leur diagramme de Debye-Scherrer présente donc les extinctions spécifiques de cette structure : les raies hkl n'existent que si $h + k + l = 2n$, les raies $hk0$ si h ou $k = 2n$, les raies $00l$ si $l = 4n$. Les paramètres cristallins des deux composés sont, pour $ZrGeO_4$: $a = 4{,}866$ Å; $c = 10{,}55$ Å; pour $HfGeO_4$: $a = 4{,}866$ Å; $c = 10{,}49$ Å.

La solubilité de l'oxyde de germanium dans le composé $ZrGeO_4$ est sensiblement nulle. La solubilité de la zircone est importante et la solution solide limite correspond sensiblement à la formule $Zr_{1,2}$ $Ge_{0,8}O_4$. Au contraire, la solubilité de l'oxyde d'hafnium dans $HfGeO_4$ est très faible.

b. Les diagrammes de Debye-Scherrer des composés Zr_3GeO_8 et Hf_3GeO_8 sont très voisins de ceux des composés $ZrGeO_4$ et $HfGeO_4$. On constate cependant l'apparition de quelques raies supplémentaires dans le diagramme de Hf_3GeO_8. La seule condition imposée pour l'existence d'une raie est : $h + k + l = 2n$. La maille cristalline de ces composés est quadratique centrée et a pour paramètres, pour Zr_3GeO_8 : $a = 5{,}007$ Å ; $c = 10{,}45$ Å ; pour Hf_3GeO_8 : $a = 4{,}982$ Å ; $c = 10{,}42$ Å.

Il n'existe qu'une seule répartition ordonnée possible de type A_3B des

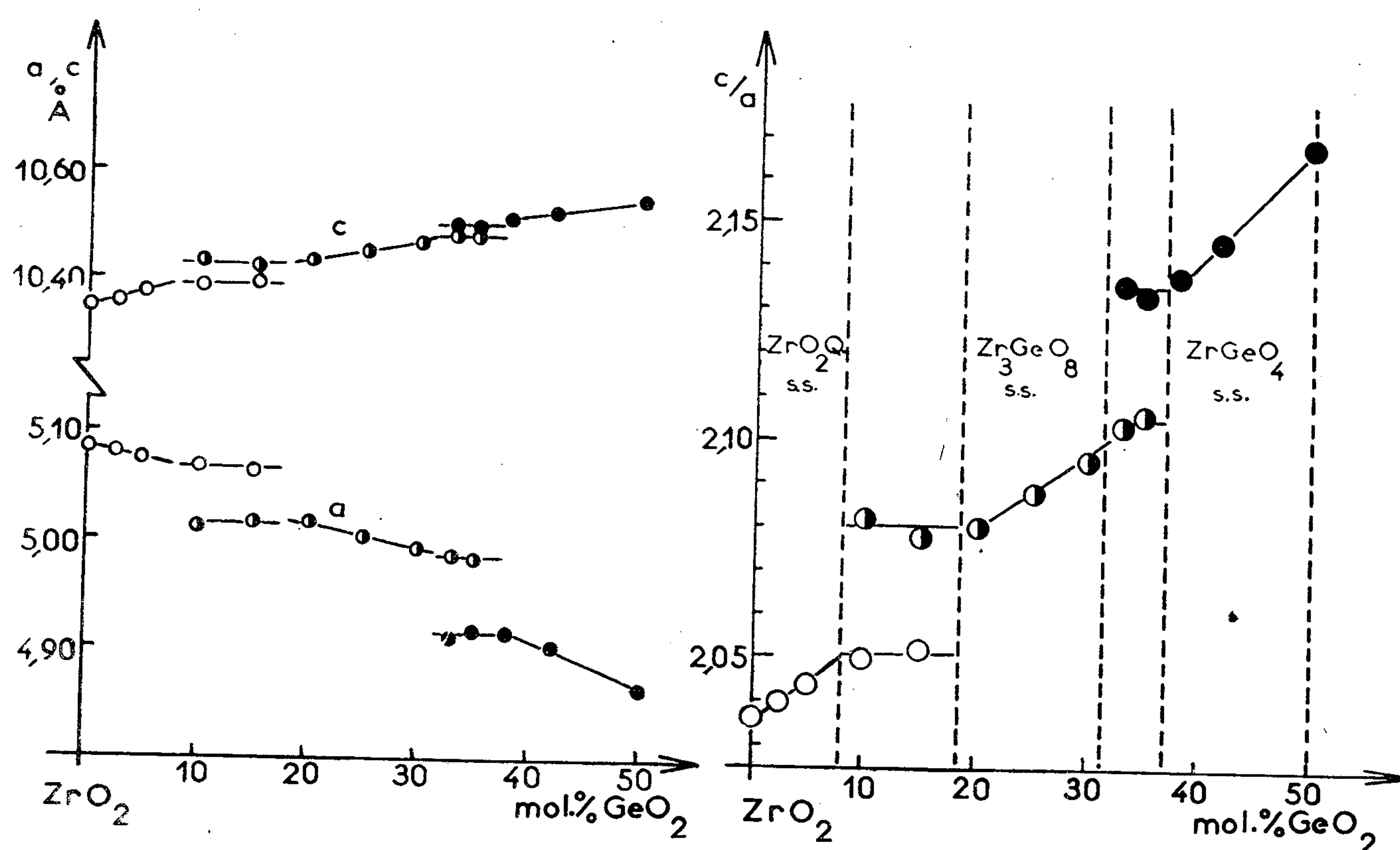
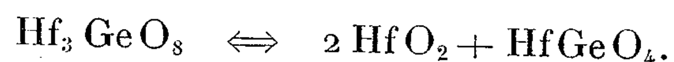


Fig. 2. — Variations des paramètres *a* et *c* et du rapport *c/a* de la maille cristalline des différentes phases quadratiques du système ZrO_2-GeO_2.

ions Zr^{4+} ou Hf^{4+} et Ge^{4+} telle que la maille cristalline reste quadratique centrée (*fig*. 1 *b*). La répartition envisagée rend bien compte de l'intensité des différentes interférences du diagramme. Les raies supplémentaires caractéristiques de cette structure sont pratiquement invisibles dans le diagramme de Zr_3GeO_8 par suite de la faible différence des facteurs de structure du zirconium et du germanium.

Le domaine d'homogénéité du composé Zr_3GeO_8 s'étend de part et d'autre de la composition stœchiométrique entre les limites $Zr_{3,2}Ge_{0,8}O_8$ et $Zr_{2,8}Ge_{1,2}O_8$. Le composé Hf_3GeO_8 se décompose au-dessous de 1500° C suivant une réaction de type eutectoïde :



$$Hf_3GeO_8 \Leftrightarrow 2HfO_2 + HfGeO_4.$$

Le diagramme d'équilibre du système ZrO_2-GeO_2 présente donc trois domaines monophasés distincts occupés par des phases quadratiques dont les structures dérivent simplement de la structure de la zircone quadratique pure. A l'intérieur de chacun de ces domaines, les paramètres *a* et *c* varient régulièrement et le rapport *c/a* augmente lorsque la teneur en oxyde de germanium augmente (*fig.* 2). Du point de vue cristallographique, il semble que les phases Zr_3GeO_8 et $ZrGeO_4$ puissent être considérées comme les surstructures de type A_3B et AB d'une même solution solide désordonnée quadratique de type fluorine déformée (*fig.* 1 *a*, *b*, *c*).

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) J. Stocker, M. Moser et R. Collongues, *Colloque National sur la Chimie des Hautes Températures*, Paris, 1957, p. 39.

(2) J. Lefèvre et R. Collongues, *Bull. Soc. Chim. France*, 1966-1959.

(3) F. Bertaut et A. Durif, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2173.

(4) J. Stocker et R. Collongues, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 431.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés fluoréniques obtenus à partir de l'acide fluorène carboxylique-4*. Note de MM. **Raymond Quelet** et **Jean Barge**, présentée par M. Marcel Delépine.

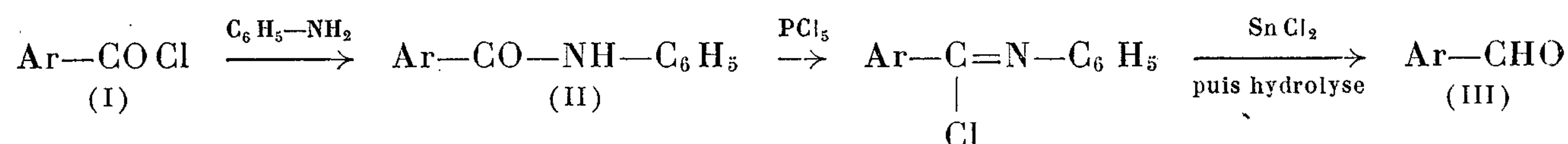
Partant de l'acide fluorène carboxylique-4 on a préparé ses produits de réduction : formyl-4 fluorène et méthylol-4 fluorène; le premier a été utilisé pour effectuer la synthèse de l'acide (fluorényl-4)-3 propionique.

Parmi les composés fluoréniques, les dérivés substitués en 4 ne figurent qu'en très petit nombre et n'ont été jusqu'alors que peu étudiés.

La voie d'accès à ces composés est constituée par l'acide fluorène carboxylique-4 [1] qui s'obtient par réduction de l'acide fluorénone carboxylique-4 résultant lui-même de la cyclisation de l'acide diphénique. En dehors des dérivés immédiats de cet acide : ester méthylique, chlorure, amide, nitrile [2], la littérature chimique mentionne également l'amino-4 fluorène préparé tout d'abord par réduction du dérivé nitré [3], puis par mise en œuvre de la dégradation de Curtius à partir de l'hydrazide [4].

Dans le but de les utiliser pour effectuer la synthèse de composés plus complexes, nous avons étudié la préparation de deux produits de réduction de l'acide fluorène carboxylique-4 : d'une part l'aldéhyde correspondant ou *formyl-4 fluorène* (III), d'autre part l'alcool ou *méthylol-4 fluorène* (IX).

Pour passer de l'acide à l'aldéhyde nous avons utilisé la méthode de Sonn et Müller [5] qui consiste à réduire par le chlorure stanneux, en milieu chlorhydrique anhydre, la N-phénylchlorimine obtenue par action de PCl_5 sur l'anilide (II) :

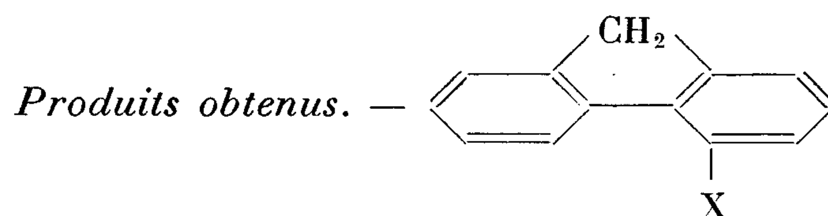


Le *formyl-4 fluorène* (III) qui s'obtient ainsi avec un rendement de 40-45 % par rapport au chlorure d'acide initial se présente sous forme d'aiguilles soyeuses (éther), F 86°. Il donne un diacétate (IV), F 118-119°, une oxime (V), F 144° et une dinitro-2.4 phénylhydrazone (VI), F_{inst} 298-299°.

Dans une Note parue récemment, W. Hahn, Z. Madeja et T. Piechocki [6] indiquent une autre préparation du formyl-4 fluorène qui consiste à réduire par voie catalytique les esters thiophénoliques obtenus par action en milieu pyridinique du thiophénol sur les chlorures des acides fluorène carboxylique-4 et fluorénone carboxylique-4. Cette méthode que nous avons également expérimentée est avantageuse lorsqu'on se propose de préparer des quantités importantes de produits, mais leur purification est assez laborieuse. Les constantes indiquées par les auteurs précités ne correspondent pas à celles des produits que nous avons obtenus : ils indiquent en effet pour l'aldéhyde, F 123-125° et pour sa dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 198-200°.

Acide (fluorényl-4)-3 propénoïque (VII). — La condensation du formyl-4 fluorène avec l'acide malonique a été effectuée par chauffage du mélange équimoléculaire des deux produits en solution dans la pyridine. Il y a en même temps décarboxylation et, après reprise par l'eau et recristallisation dans l'éthanol, on obtient l'acide (fluorényl-4)-3 propénoïque, F 242° avec un rendement de 70 %.

Produits obtenus. —



Nos	Nature de X.	Formules brutes.	F (°C).	Analyses. Calculé (%). C.	H.	N.	Trouvé (%). C.	H.	N.
I.....	—COCl	$C_{14}H_9OCl$	76	–	–	–	–	–	–
II.....	—CO—NH—C_6H_5	$C_{20}H_{15}ON$	198	84,18	5,30	4,91	84,02	5,50	5,10
III.....	—C(=O)H	$C_{14}H_{10}O$	85-86	86,56	5,19	–	86,53	5,35	–
IV.....	—CH(OCOCH$_3$)$_2$	$C_{18}H_{16}O_4$	118-119	72,95	5,45	–	72,78	5,59	–
V.....	—CH=N—OH	$C_{14}H_{11}ON$	144	80,35	5,30	6,70	80,17	5,52	6,62
VI.....	—CH=N—NH—$C_6H_3(NO_2)_2$	$C_{20}H_{14}O_4N_4$	298-299	64,16	3,77	14,97	64,29	4,05	15,10
VII....	—CH=CH—COOH	$C_{16}H_{12}O_2$	242	81,34	5,12	–	80,89	5,33	–
VIII...	—CH$_2$—CH$_2$—COOH	$C_{16}H_{14}O_2$	177	80,63	5,92	–	80,54	6,14	–
IX.....	—CH$_2$OH	$C_{14}H_{12}O$	129-130	85,79	6,17	–	85,98	6,17	–
X.....	—CH$_2$—OCO—NH—C_6H_5	$C_{21}H_{17}O_2N$	148-149	79,97	5,43	–	79,79	5,80	–
XI.....	—CH$_2$Cl	$C_{14}H_{11}Cl$	102-103	78,46	5,20	–	77,93	5,40	–

Hydrogéné en solution dans l'alcool, sous pression normale et sur nickel de Raney, il donne quantitativement l'*acide (fluorényl-4)-3 propanoïque* (VIII), F. 177°.

Méthylol-4 fluorène (IX). — Cet alcool, F 129-130°, s'obtient aisément par réduction de l'ester méthylique de l'acide fluorène carboxylique-4 au moyen de l'hydrure double de lithium et d'aluminium en opérant dans l'éther anhydre.

Traité par l'isocyanate de phényle, il nous a donné une phényluréthane (X), F 148-149°.

Soumis à l'action du chlorure de thionyle en présence de pyridine, il fournit le *chlorométhyl-4 fluorène* (XI), $É_{22}$ 167°, aiguilles (éthanol), F 102-103°.

(1) C. GRAEBE et CH. AUBIN, *Ann. Chem.*, 247, 1888, p. 275; W. E. BACHMANN et J. C. SHEEHAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2687; E. K. WEISBURGER et J. H. WEISBURGER, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 1396.

(2) *J. Org. Chem.*, 13, 1948, p. 384.

(3) J. H. WEISBURGER, E. K. WEISBURGER et H. P. MORRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4540.

(4) E. SAWICKI, E. RAY et V. GLOCKLIN, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 243.

(5) *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 52, 1919, p. 1927.

(6) *Rozniki chem.* (Pologne), 33, 1959, p. 1505.

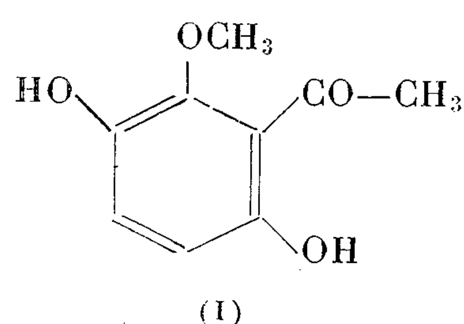
(*Laboratoire de Chimie Organique II, Faculté des Sciences de Paris.*)

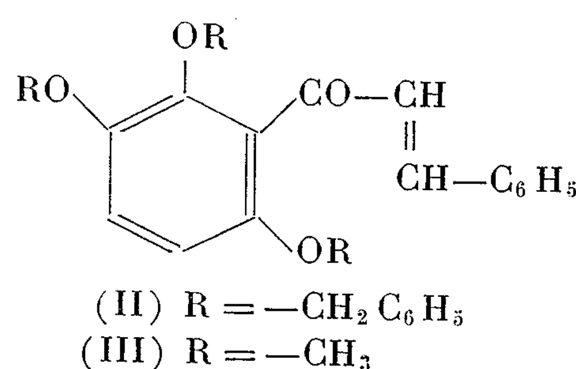
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la dihydroxy-5.6 flavanone.* Note de M. **Jean Chopin**, M[lles] **Marie-Louise Bouillant** et **Michèle Chadenson**, présentée par M. Marcel Delépine.

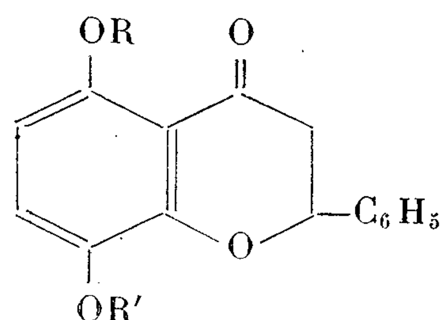
La dihydroxy-5.6 flavanone a pu être obtenue par synthèse et présente une résistance inattendue à la transposition en milieu acide ou alcalin.

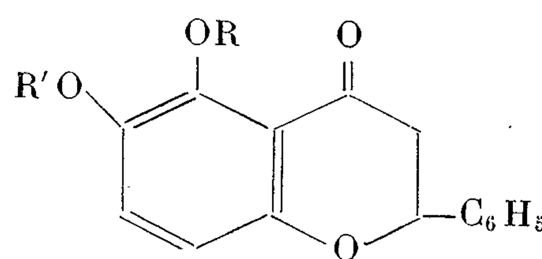
Dans une précédente publication [1], deux d'entre nous avaient confirmé les conclusions de Krishnamurty et Seshadri [2] suivant lesquelles la dihydroxyflavanone, F 190°, obtenue par débenzylation acide de la tribenzyloxy-2'.3'.6' chalcone (II) était la dihydroxy-5.8 flavanone (IV) et non, comme nous l'avions antérieurement proposé [3], la dihydroxy-5.6 flavanone (V).

Nous en avions alors conclu que la dihydroxy-5.8 flavanone représentait la forme la plus stable du couple d'isomères (IV)-(V).









(IV) R = R' = H (V)
(VI) R = CH_3, R' = H (VII)
(VIII) R = H, R' = CH_3 (IX)
(X) R = R' = CH_3 (XI)

Nous avons pu cette fois obtenir la dihydroxy-5.6 flavanone par synthèse en partant de la dihydroxy-2.5 méthoxy-6 acétophénone (I) [4], dont la condensation avec le benzaldéhyde conduit à une chalcone (λ_{max}^{EtOH} 310 mμ) qui n'a pu être cristallisée et a été cyclisée directement par HCl alcoolique en *méthoxy-5 hydroxy-6 flavanone* (VII), aiguilles plates incolores, F 153-154°, λ_{max}^{EtOH} 263 mμ (ε 8 620) et 362 mμ (ε 3 640); analyse : $C_{16}H_{14}O_4$, calculé %, C 71,10; H 5,22; trouvé %, C 71,08; H 5,27; faible coloration verte avec $FeCl_3$ alcoolique.

Cette structure (VII) est confirmée par la transformation en diméthoxy-5.6 flavanone (XI) ([3]) par traitement au sulfate de méthyle dans l'acétone en présence de carbonate de potassium.

La déméthylation de (VII) par le chlorure d'aluminium dans l'éther anhydre conduit à la *dihydroxy*-5.6 *flavanone* (V), cristaux jaunes, F 158°, λ_{max}^{EtOH} 278 mμ (ε 8 880) et 385 mμ (ε 2 790); analyse : $C_{15}H_{12}O_4$, calculé %, C 70,30; H 4,72; trouvé %, C 70,03; H 5,23. L'intense coloration verte avec $FeCl_3$ alcoolique et la formation d'un précipité orangé avec l'acétate neutre de plomb en solution alcoolique sont en accord avec la présence de deux OH vicinaux.

Le point de fusion du mélange avec la dihydroxy-5.8 flavanone est nettement abaissé, F_M 145-150° et les R_f dans le mélange éther de pétrole (É 60-80°)-benzène-méthanol 80 : 10 : 10 sont 0,31 pour la dihydroxy-5.6 et 0,20 pour la dihydroxy-5.8 flavanone sur papier Whatman n° 1. Par action du sulfate de méthyle en léger excès dans l'acétone au reflux en présence de carbonate de potassium, la dihydroxyflavanone, F 158°, conduit à la diméthoxy-5.6 flavanone (XI), tandis que la triméthoxy-2'.3'.6' chalcone (III), F 98° ([3]), est obtenue par action d'un excès de sulfate de méthyle dans la soude aqueuse.

La structure de la dihydroxy-5.6 flavanone étant ainsi établie, nous avons soumis cette substance à des traitements alcalin et acide en vue de la transposer en isomère 5.8, considéré jusqu'alors comme le plus stable.

A notre grande surprise, aucune trace chromatographiquement décelable de dihydroxy-5.8 flavanone n'a pu être obtenue à partir de l'isomère 5.6, aussi bien par traitement à chaud par la soude alcoolique en atmosphère d'azote et acidification que par un reflux d'une heure dans un mélange à parties égales d'acide bromhydrique à 40 % et d'anhydride acétique.

Or, nous avions antérieurement ([3]) obtenu la dihydroxy-5.8 flavanone par déméthylation bromhydrique de la diméthoxy-5.8 flavanone (X). On peut dès lors en conclure que les dihydroxy-5.6 et 5.8 flavanones ne subissent pas de transposition par chauffage en milieu acide.

Nous avons constaté que cette résistance à la transposition acide s'étend aux hydroxy-5 méthoxy-6 (IX) et hydroxy-5 méthoxy-8 (VIII) flavanones, puisque, par déméthylation bromhydrique, la première conduit exclusivement à la dihydroxy-5.6 flavanone, la seconde à la dihydroxy-5.8 flavanone accompagnée de traces d'isomère 5.6.

De même, la diméthoxy-5.6 flavanone (XI) donne par déméthylation bromhydrique la dihydroxy-5.6 flavanone et des traces d'isomère 5.8.

Seule, la méthoxy-5 hydroxy-6 flavanone (VII) présente un comportement nettement différent, puisque sa déméthylation bromhydrique conduit à un mélange à parties sensiblement égales de dihydroxy-5.6 et de dihydroxy-5.8 flavanones. Il faut donc admettre que la vitesse d'ouver-

ture de l'hétérocycle, négligeable ou faible dans les cas précédents devant la vitesse de déméthylation, devient au moins égale à celle-ci dans le dernier cas.

En conclusion, à une exception près, nous observons dans la série des dihydroxy-5.6 et 5.8 flavanones une résistance exceptionnelle de l'hétérocycle à l'ouverture en milieu acide.

(1) J. CHOPIN et M. CHADENSON, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1864.
(2) *J. Sc. Ind. Res.* (*India*), 18 B, 1959, p. 151.
(3) J. CHOPIN et M. CHADENSON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2727.
(4) W. BAKER, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 956.

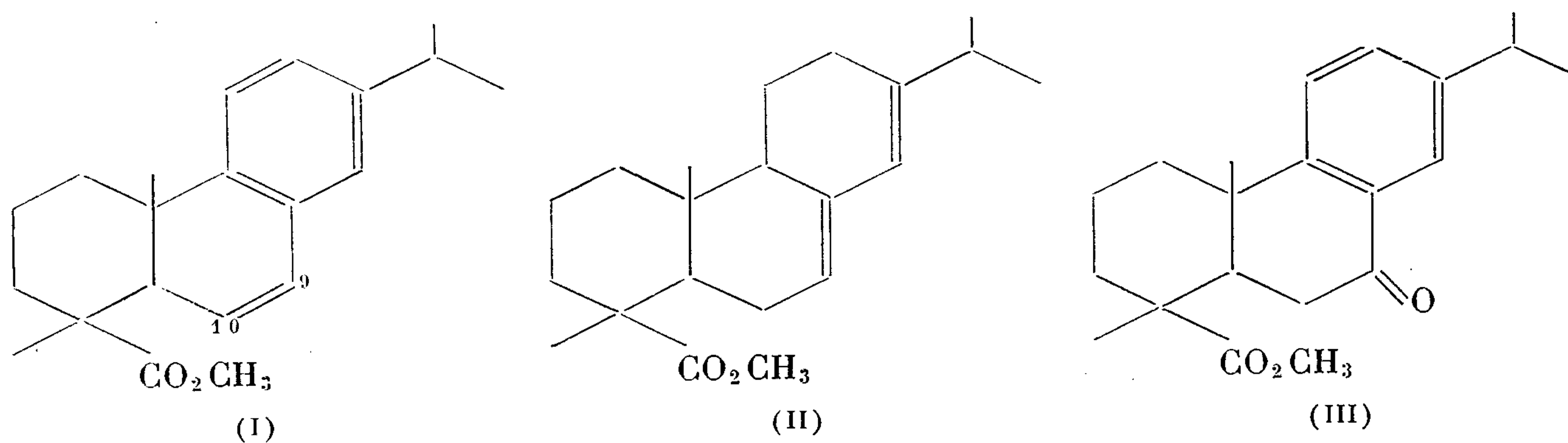
(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide perbenzoïque sur le Δ-9.10-déhydroabiétate de méthyle*. Note (*) de M[me] **Geneviève Defaye-Duchateau**, présentée par M. Paul Pascal.

L'acide perbenzoïque réagissant sur le Δ-9.10-déhydroabiétate de méthyle ne fournit pas un époxyde, mais un produit de transposition et un produit d'addition.

Au cours de l'étude du noyau B de l'acide abiétique, nous avons étudié l'action de l'acide perbenzoïque sur le Δ-9.10-déhydroabiétate de méthyle. Le Δ-9.10-déhydroabiétate de méthyle (I) est préparé par action de l'acétate mercurique sur l'abiétate de méthyle (II). Il n'est pas nécessaire d'isoler le produit d'oxydation intermédiaire : l'acétate de l'hydroxy-9 déhydroabiétate de méthyle [1].

Cet ester (I) est purifié de l'ester abiétique non oxydé au moyen de la combinaison de ce dernier (II) avec l'anhydride maléique.



Nous faisons réagir sur (I) une solution d'acide perbenzoïque dans le chloroforme [2]. La réaction s'effectue à 0° et nous laissons une nuit à cette température. Le dosage donne 100 % de liaison réactive. Nous attendons comme produit principal un époxyde. Le spectre ultraviolet montre la présence d'une fonction cétone conjuguée et nous fait envisager une séparation des produits obtenus par chromatographie sur florisil.

Nous avons deux fractions :

1° Une fraction éluée au benzène que nous avons identifiée au céto-9 déhydroabiétate de méthyle (III) [3]. Spectre infrarouge : ν (cm^{-1}), 1 680 (C=O cétone), 1 725 (C=O ester). Spectre ultraviolet; max 300 mμ (log ε = 3,18). Dinitro-2.4 phénylhydrazone : F 185°.

Analyse : $C_{27}H_{32}O_6N_4$, calculé %, C 63,76; H 6,34; trouvé %, C 64,03; H 6,52.

Cette cétone est obtenue avec un rendement de 47 %. Elle résulte de l'isomérisation dans le milieu réactionnel de l'époxyde attendu, réaction favorisée par la présence en α d'un noyau benzénique.

2° Une fraction éluée à un mélange benzène-éther (1-1) qui, après évaporation du solvant cristallise dans l'alcool. Cette fraction est obtenue avec un rendement de 43 %. F 161-162°. Spectre infrarouge; ν (cm⁻¹), 3 420 (OH alcool), 1 715 (C=O ester).

Analyse : $C_{28}H_{34}O_5$, calculé %, C 74,64; H 7,61; trouvé %, C 74,42; H 7,65.

Nous concluons à la présence d'un composé d'addition de l'acide perbenzoïque sur la double liaison éthylénique, formant un monoester de glycol.

Il reste à fixer les positions respectives de la fonction alcool et de la fonction ester benzoïque.

Le bioxyde de manganèse qui oxyde les alcools en α d'un noyau aromatique laisse le produit inchangé. Il en est de même pour l'action de l'anhydride chromique, ce qui semble situer la fonction alcool en position 10. L'échec de l'oxydation par l'anhydride chromique peut être dû à une difficulté d'approche du réactif, la position étant très encombrée.

Ce monoester de glycol fournit, après dissolution dans l'acide acétique et chauffage à 100° pendant 3 h, un produit cristallisé blanc présentant les caractéristiques suivantes :

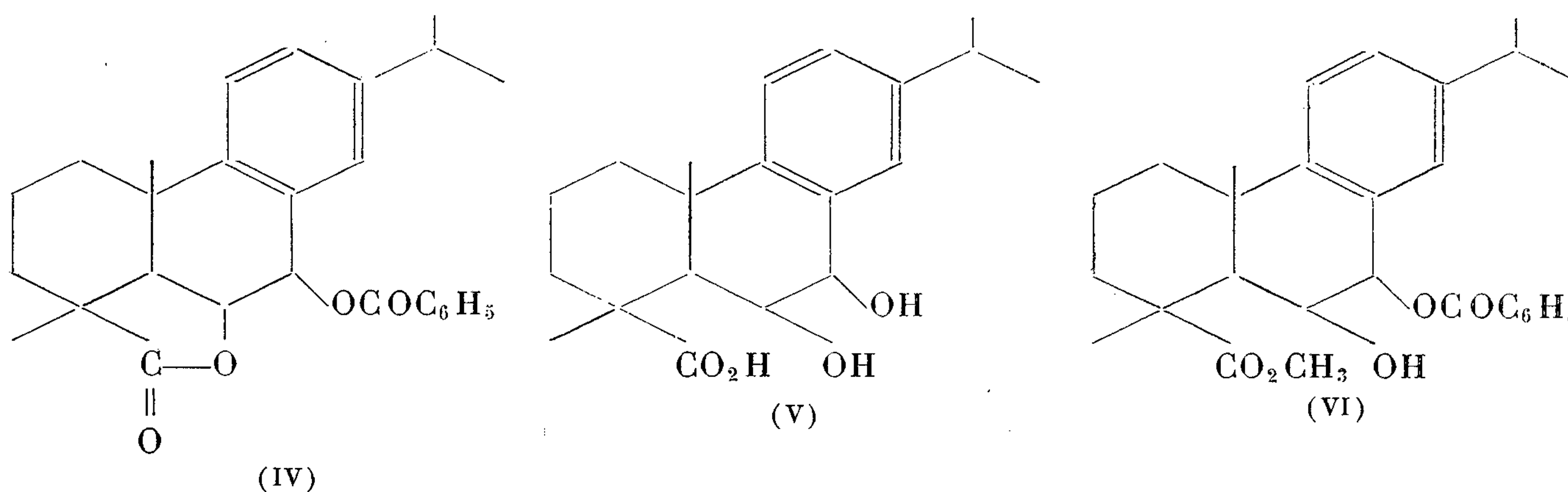
F 115°. Spectre infrarouge : ν (cm⁻¹), 1 785, 1 725.

Analyse : $C_{27}H_{30}O_4$, calculé %, C 77,48; H 7,23; trouvé %, C 77,68; H 7,39.

L'étude du spectre infrarouge nous fait envisager, par la présence d'un pic à 1 785 cm⁻¹, une structure lactonique (γ lactone saturée). Le pic à 1 725 cm⁻¹ peut correspondre à une fonction ester.

La potasse alcoolique n'agit pas à froid; mais, à ébullition pendant 30 mn, il y a saponification de deux fonctions : la fonction lactone et la fonction ester.

Indice de saponification : théorique 268; trouvé 265.



L'acide acétique nous a fourni la lactone (IV).

Par saponification de (IV) nous obtenons un acide glycol (V), F 182°. Il cristallise avec une molécule d'eau :

Analyse : $C_{28}H_{20}O_4$, H_2O, calculé %, C 68,54; H 8,63; trouvé %, C 68,79; H 8,36.

Séché à 110° sous vide poussé, il perd son eau de cristallisation :

Analyse : $C_{20}H_{28}O_4$, calculé %, C 72,26; H 8,49; trouvé %, C 72,20; H 8,24.

Cet acide glycol est aussi obtenu par saponification directe des deux fonctions esters du produit d'addition de l'acide perbenzoïque.

Toutes ces réactions nous confirment que le produit d'addition de l'acide perbenzoïque sur la double liaison 9-10 de l'ester (I) est le dérivé monobenzoylé en 9 du dihydroxy-9.10 déhydroabiétate de méthyle (VI).

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) C. Thibault, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Paris, 1954.

(2) *Synthèses organiques*, Masson, Paris, I, p. 75.

(3) R. Dulou et G. Defaye-Duchateau, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1288.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du thiocyanate d'iode sur les éthyléniques.* Note (*) de MM. **Pierre Mesnard** et **Claude Raby**, transmise par M. René Fabre.

Les éthyléniques fixent par addition le thiocyanate d'iode, récemment décrit par les auteurs, qui ont déterminé la nature des dérivés formés.

Nous avons naguère décrit un nouveau réactif de la double liaison ([3]), ([4]), le thiocyanate d'iode, obtenu par dissolution dans un solvant convenable de quantités équimoléculaires de thiocyanogène et d'iode. Nous avons isolé un produit brun, pulvérulent, rappelant le bromure d'iode étudié par Hanus ([1]), répondant à la formule SCNI. Il est capable de s'additionner sur les éthyléniques et se prête à la détermination d'un indice de non saturation, que nous avons proposé d'appeler « indice de thiocyanate d'iode », dont la définition et le calcul sont les mêmes que ceux de l'indice d'iode. Nous avons recherché comment se fixe ce pseudo-halogénure d'iode, autrement dit à quels dérivés d'addition il donne naissance. Nos essais ont comporté deux phases : la préparation des dérivés, leur analyse.

Préparation. — Nous prenons comme exemple le styrolène. 3 g sont dissous dans 5 ml d'éther anhydre et laissés en contact pndant 24 h avec 90 ml de solution éthérée de SCNI N, dont on détruit alors l'excès avec une solution de thiosulfate de sodium au même titre. La couche éthérée est séparée, séchée sur chlorure de calcium fondu; on évapore sous pression réduite.

Analyse. — L'analyse comporte le dosage du soufre et celui de l'iode, que la microbombe de Parr nous a permis de réaliser en un seul essai. 20 à 30 mg de substance sont pesés dans la microbombe et additionnés du mélange oxydant peroxyde de sodium-nitrate de potassium-saccharose pulvérisé (2/0, 2/0,05 g). On chauffe jusqu'à explosion et pendant 5 mn après, laisse refroidir. Le contenu de la microbombe est repris par de l'eau distillée, additionné de quelques gouttes d'acide formique jusqu'à cessation de dégagement gazeux, acidifié avec de l'acide acétique en présence de phénolphtaléine, traité par l'eau de brome, dont l'excès est éliminé par ébullition avec de l'acide formique. Le soufre est ainsi passé à l'état de SO_4^{--}, l'iode à l'état de IO_3^-, qui sont dosés suivant les techniques classiques.

Dérivés obtenus. — Nous avons mis en expérience des carbures mono-éthyléniques acycliques et cycliques, des diènes non conjugués et conjugués, des alcools éthyléniques (la fonction alcool est sans action sur la fixation du thiocyanate d'iode, au contraire des fonctions aldéhyde et acide) ([5]). Nous avons presque toujours obtenu des liquides bruns, visqueux, dépourvus

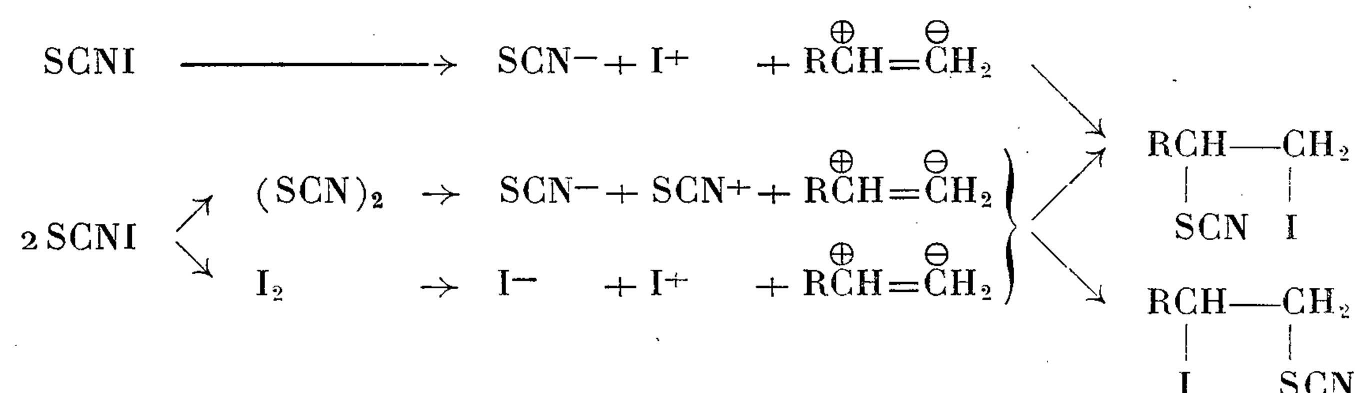
d'odeur iodée, mais présentant celle, piquante, des dérivés thiocyanés. Seuls, le cyclohexène et l'alcool allylique ont fourni des aiguilles brunes, F 33° pour le premier, sublimables pour le second.

TABLEAU I.

		S (%)		I (%)	
Éthyléniques.	Dérivés formés.	calculé.	trouvé.	calculé.	trouvé.
Styrolène (3 g)	Thiocyano-iodo-phényl-2 éthane (8 g)	11,07	11,8	43,9	43,2
Amylène (6 g)	Thiocyano-iodo-triméthyléthane (18,5 g)	12,54	13,3	49,8	49,4
Cyclohexène (6 g)	Thiocyano-iodo-cyclohexane (18,1 g)	11,9	12,0	47,8	47,4
Indène (3 g)	Thiocyano-iodo-indane (7,5 g)	10,6	11,1	42,5	42,1
α-pinène (6 g)	Thiocyano-iodo-pinane ou Thiocyano-iodo-camphane (12,6 g)	9,96	10,4	39,56	39,4
Diallyle (3 g)	Dithiocyano-diiodo-hexane (12,4 g)	14,1	14,4	56,1	55,8
Limonène (3 g)	Dithicyano-diiodo-*p*-menthane (10,5 g)	12,65	13,2	50,19	49,8
Terpinolène (3 g)	Thiocyano-iodo-*p*-menthène-4 (7,1 g)	9,96	9,93	39,56	39,7
Isoprène (3 g)	Thiocyano-iodo-méthylbutène (9,8 g)	12,64	13,1	50,19	49,6
Cyclopentadiène (3 g)	Thiocyano-iodo-cyclopentène (10,1 g)	12,7	13,1	50,6	49,9
Phellandrène (3 g)	Thiocyano-iodo-*p*-menthène-1 (6,5 g)	9,96	10,1	39,56	39,1
Alccool allylique (3 g)	Dérivé thiocyano-iodé (11,2 g)	13,1	13,2	52,2	51,9
Alcool cinnamique (5 g)	Dérivé thiocyano-iodé (10,8 g)	10,0	10,2	40,0	39,5
Citronellol (3 g)	Dérivé thiocyano-iodé (6,3 g)	9,3	9,4	37,2	36,9
Géraniol (3 g)	Dérivé dithicyano-diiodé (9,4 g)	12,2	12,4	48,4	47,0
Linalol (3 g)	Dérivé dithicyano-diiodé (9,5 g)	12,2	12,4	48,4	47,2
Nérolidol (5 g)	Dérivé trithiocyano-triiodé (16 g)	11,0	11,2	49,0	48,6

Dans tous les cas la molécule contient un thiocyanogène pour un iode. Par distillation sous pression réduite aucun fractionnement n'a été possible, nous ne sommes pas parvenus à séparer les dérivés thiocyanés décrits par l'un de nous [2]. Il est donc permis d'admettre la formation de dérivés

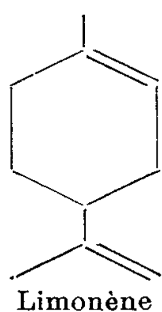
à la fois thiocyanés et iodés, qui peut s'interpréter, soit par l'ionisation de SCNI en SCN^- et I^+, soit par sa dissociation préalable en $(SCN)_2$ et I_2, réagissant alors chacun pour son propre compte.



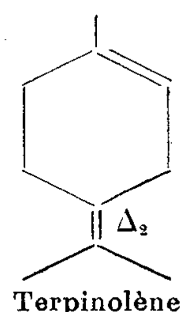
Le second mécanisme laisserait prévoir l'existence d'isomères que nous n'avons pu mettre en évidence.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Remarques. — 1° Dans la série des diènes non conjugués, alors que le limonène réagit par ses deux doubles liaisons, une seule est saturée pour le terpinolène, sans doute par suite d'un empêchement stérique relatif à la double liaison juxta-nucméaire Δ_2.



Limonène



Terpinolène

2° Les diènes conjugués étudiés donnent chacun un dérivé mono-thiocyano-monoiodé, même avec une solution de SCNI 2N, qui cependant, d'après l'indice, semble saturer les deux doubles liaisons. Il est vraisemblable que le dérivé dithiocyano-diiodé, instable, se décompose lorsqu'on veut l'isoler :



$$R(SCN)_2I_2 \rightarrow RSCNI + SCNI$$

comme l'avait déjà observé l'un de nous avec les dérivés tétrathiocyanés ([2]).

Conclusion. — Le thiocyanate d'iode donne, avec les éthyléniques, des dérivés thiocyano-iodés. Pour les diènes, la conjugaison, et parfois la place d'une double liaison, s'opposent à la saturation totale.

(*) Séance du 8 août 1960.

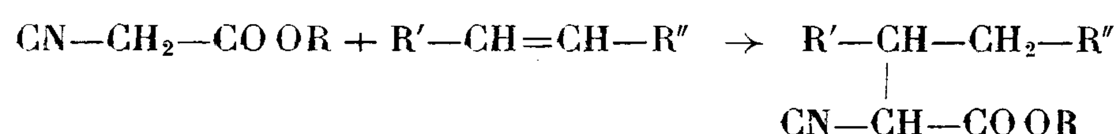
(1) HANUS, *Z. Chem.*, 4, 1901, p. 913.
(2) MESNARD, *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Bordeaux, 1939, Impr. Bière.
(3) MESNARD et RABY, *IXe Congrès des Sociétés de Pharmacie de France*, Clermont-Ferrand, 1957, p. 203.
(4) MESNARD et RABY, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 750.
(5) MESNARD et RABY, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 211.

(*Laboratoire de Chimie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.*)

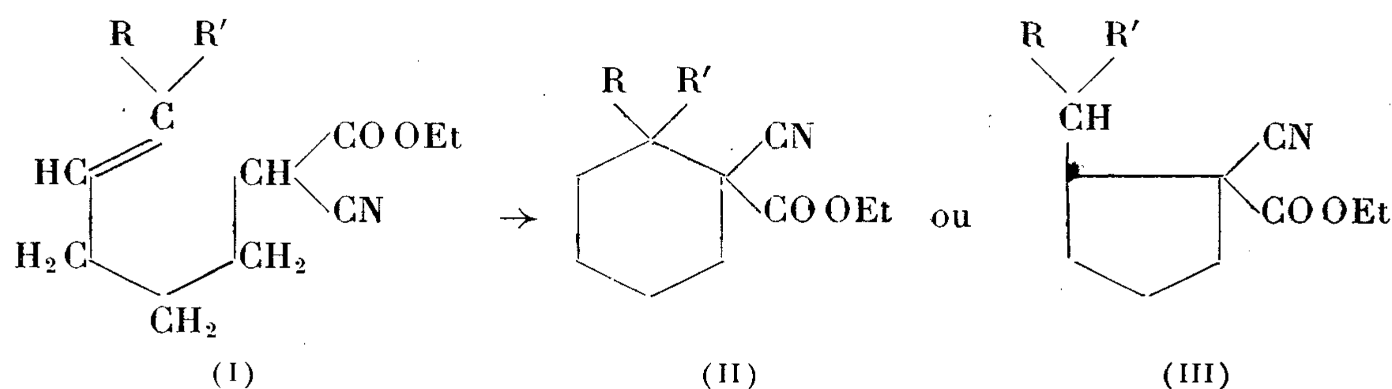
CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation radicalaire d'esters éthyléniques α-cyanés.* Note (*) de MM. **Marc Julia**, **Jean-Marie Surzur** et **Lazare Katz**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La substitution du cyanacétate d'éthyle par un halogénure β ou γ éthylénique conduit à des cyanoesters éthyléniques que le peroxyde de benzoyle cyclise en cyanoesters alicycliques.

Depuis les travaux de Kharasch, les réactions d'addition sur les doubles liaisons, sous l'influence des peroxydes ou de la lumière sont bien connues. On sait, en particulier ([1]), que les esters de l'acide cyanacétique s'additionnent sur les oléfines sous l'action des peroxydes ou de la lumière pour donner des cyanacétates substitués.



Le but du présent travail était d'examiner si cette réaction pouvait être utilisée pour la préparation de composés alicycliques. Les produits de départ nécessaires sont des esters α-cyanés portant sur leur chaîne une double liaison à une distance convenable. Nous avons préparé tout d'abord des esters ε-oléfiniques pour essayer d'obtenir des cycles en C_6



A partir de bromure de pentène-4 yle ([2]), on a ainsi obtenu l'ester (I, R = R' = H) (45 %), $É_{14}$ 131-132°, n_D^{20} 1,4430, $C_{10}H_{15}O_2N$. Traité par le peroxyde de benzoyle dans le cyclohexane bouillant, à grande dilution (24 h), cet ester est transformé en (II, R = R' = H) (51 %), $É_{18}$ 121-122°, n_D^{21} 1,4488, hydrolysé et décarboxylé en acide cyclohexane carboxylique identifié à un échantillon authentique par son sel de S-benzyl thiouronium, F 164-165° ([3]).

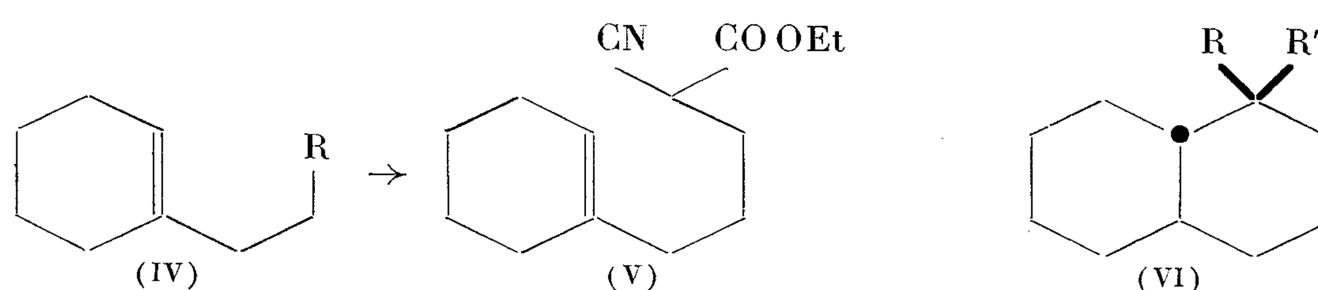
A partir de l'hexène-4 ol-1 [([4]), *a*] on obtient le bromo-1 hexène-4 [([4]), *b*] qui fournit d'une façon analogue l'ester (I, R = H, R' = Me) (39 %), $É_{0,4}$ 97,5-98°, n_D^{20} 1,4468, $C_{11}H_{17}O_2N$. Celui-ci, après cyclisation et purification par lavage au permanganate de potassium, a fourni (II, R = H, R' = Me) (65 %), $É_{13}$ 123-125°, n_D^{20} 1,4537 (litt. $É_{12}$ 121,5-122,5°) ([7]) iden-

tifié par hydrolyse et décarboxylation à l'acide *trans* méthyl-2 cyclohexane carboxylique : amide, F 180-181° (⁵).

De même, le bromo-1 heptène-4 [6] a donné l'ester (I, R = H, R' = Et) (45 %), $É_{1,2}$ 121-122°, n_D^{20} 1,4475, $C_{12}H_{19}O_2N$; qui a été cyclisé en (II, R = H, R' = Et) (78 %), $É_{11}$ 136°, $n_D^{21,5}$ 1,4548 (litt. $É_{12}$ 137-138°) [7] identifié par transformation en éthyl-2 carbéthoxy-1 cyclohexane carboxamide, F 124° [7].

Le méthyl-2 bromo-6 hexène-2 (76 %), $É_{60}$ 100°, n_D^{15} 1,4750, $C_7H_{13}Br$, facilement obtenu à partir du méthyl-2 hexène-2 ol-6 [8], a fourni l'ester (I, R = R' = Me) (51 %), $É_1$ 118°, n_D^{21} 1,4505, $C_{12}H_{19}O_2N$. La cyclisation fut ici beaucoup plus pénible; après 100 h de reflux on obtient seulement 13,5 % de produit cyclisé qui est (III, R = R' = Me), $É_{0,5}$ 97-100°, n_D^{21} 1,4600, $C_{12}H_{19}O_2N$. En effet, l'hydrolyse et la décarboxylation conduisent à un acide liquide caractérisé par son amide, F 150-151°, qui donne une dépression du point de fusion par mélange avec la diméthyl-2.2 cyclohexane carboxamide, F 154° [9] et n'en donne pas avec l'isopropyl-2 cyclopentane carboxamide, F 150-151°, obtenu comme suit : l'α-isopropyl cyclopentanone est transformée en cyanhydrine, celle-ci est déshydratée et le nitrile éthylénique obtenu est saponifié en acide qui est finalement réduit catalytiquement. Dans ce cas, par conséquent, la cyclisation a donné un cycle pentagonal de préférence à un cycle hexagonal.

La méthode a pu être appliquée à l'obtention de composés bicycliques.



Le (cyclohexènyl-1') 3-propionate d'éthyle [10] (IV, R = COOEt) a été réduit par l'hydrure de lithium et d'aluminium en alcool (IV, R = CH_2OH) (87 %), $É_{20}$ 123°, n_D^{20} 1,4860, $C_9H_{16}O$; dinitro-3.5 benzoate, F 63°, $C_{16}H_{18}O_6N_2$. Cet alcool a été transformé en bromure (IV, R = CH_2Br) (67 %), $É_{17}$ 114-115°, n_D^{22} 1,5075, $C_9H_{15}Br$, puis en cyanacétate (V) (54 %), $É_{0,05}$ 108°, n_D^{24} 1,4730, $C_{14}H_{21}O_2N$. La cyclisation habituelle a donné le cyanoester décalinique (VI, R = CN, R' = COOEt) (40 %), $É_{0,05}$ 97°, n_D^{25} 1,4790, $C_{14}H_{21}O_2N$. En effet, par hydrolyse partielle, on obtient le cyanoacide (VI, R = COOH, R' = CN) (85 %), F 137-139°, $C_{12}H_{17}O_2N$, qui a été décarboxylé en nitrile (VI, R = H, R' = CN) (95 %), $É_{1,2}$ 135°, n_D^{21} 1,4870, $C_{11}H_{17}N$. Ce dernier a été saponifié en acide (VI, R = H, R' = COOH), F 93-96°. L'équilibration du carbone qui porte le carboxyle se fait par passage au chlorure d'acide [11] à partir duquel on obtient l'amide de l'acide *trans-trans* décahydro naphtoïque-1, F 221-222°, identique à un échantillon authentique préparé à partir de l'α-décalone.

Enfin, nous avons constaté que les cyclisations à partir des esters δ et γ-oléfiniques α-cyanés en dérivés cyclopentaniques et cyclobutaniques étaient beaucoup plus difficiles à réaliser que les cyclisations à partir des esters ε-oléfiniques.

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) HENKEL et Cie, Brevet français, no 1.163.370.
(2) F. F. LAFORGE, N. GREEN et N. A. GERSDORFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3707.
(3) A. FRIEDEGER et C. PEDERSEN, *Act. Chem. Scand.*, 1955, p. 1425.
(4) *a.* O. RIOBÉ, *Ann. Chim.*, (12), 4, 1949, p. 593; *b.* M. F. ANSELL et M. E. SHELLECK, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1167.
(5) A. K. MACBETH, J. A. MILLS et D. H. SIMMONDS, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1011.
(6) C. GLACET et A. GAUMETON, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1425.
(7) CH. J. MOREL et W. G. STOLL, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 2556.
(8) M. F. ANSELL et S. S. BROWN, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1788.
(9) R. GRANGER et H. TECHER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 142.
(10) W. S. JOHNSON et R. H. HUNT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 935.
(11) W. G. DAUBEN, R. C. TWEIT et C. MANNERSKANTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4420.

(*É.N.S.C.P.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

BOTANIQUE (TAXONOMIE). — *Une Lythracée dioïque :* Capuronia madagascariensis *gen. nov., sp. nov., de Madagascar.* Note de Mlle **Alicia Lourteig**, présentée par M. Henri Humbert.

Ce nouveau taxon trouvé à Madagascar présente un aspect si insolite que, jusqu'alors, personne n'avait pu le classer et il était resté parmi les plantes innommées rapportées à plusieurs familles.

Chacun de ses caractères floraux existe dans les Lythracées mais leur ensemble ne permet pas d'attribuer cette plante à un genre déjà décrit. *Le caractère le plus remarquable dans ce genre nouveau est la dioecie* jusqu'ici totalement inconnue dans la famille des Lythracées.

Capuronia est voisin de *Nesæa* mais en diffère par le nombre et la forme des graines ainsi que par la disposition des inflorescences. Par ce dernier caractère il se rapproche de *Memecylon* (*Mélastomatacée*).

Son aire de distribution s'étend de l'extrême Nord à l'extrême Sud de l'île, couvrant toute l'étendue de la région occidentale aux basses altitudes.

Capuronia Lourt. — *Nesæeæ-Nesæinæ.* — Dioica. Flores 6-(8-)meri. Calyx turbinato-campanulatus; appendices lobulis minores. Petala fugacissima vel nulla. Stamina ad basim calycis inserta, calyce duplo longiora. Ovaroum sessile, 2-5-loculare, pluriovulatum. Stylus exsertus. Stigmata 2 vel 3, indivisa vel 2-fida. Fructus globosus toto in calyce inclusus. Semina pauca vel solitaria, nigra, complanata.

Frutex dioicus. Caulis ab initio 4-gonus. Folia decussata. Cymæ 2-fidæ in axillis dispositæ; bracteolæ concavæ coriaceæ.

Species unica in silva tropophila et xerophila in occidenti madagascariense incola.

C. madagascariensis Lourt. — Frutex lignosus usque ad 4 m altus; rami juniores 4-goni et anguste alati, minutissime pubescentes, glabrescentes. Folia decussata (8-40 × 3-20 mm), elliptica, glabra, obtusa vel olovata, retusa, poris apicalibus vel mucrone rufo acuto in apice producto. In speciminibus xerophilis rami spinosi et folia multo reducti sunt. Dichasia in angulo recto divisa vel simplicia; bracteæ et bracteolæ (1/2-3/4) mm) persistentes plerumque ciliatæ. Calyx ca. 1 mm longus. Petala minutissima, albida. Flos ♂ : stamina 6 (8) exserta; antheræ subglobosæ cum connectivo crasso; reliquum pistillum ± reductum. Flos ♀ : ovarium globosum, 2-5-loculare, 2-8-ovulatum. Stylus ovarium superans. Stigma magnum, papillosum. Staminodia rara, in calycibus inserta.

Fructus levis (± 6 mm). Semina obovata vel suborbicularia (± 3 mm).

Bassin moyen du Fiherenana entre Lambomakandro et Sakaraha, alt. 400 m, leg. Humbert (19 695), 10 XII 1946 (*Typus* in *Herb. Mus. Paris*).

Autres spécimens. — Falaise côtière vers l'embouchure de la Menarandra : Bevoalava-Ankazondrato, alt. 1-150 m, leg. Humbert et Capuron (29 362), 12 III 1955 (P); collines et plateaux calcaires de l'Analamera, alt. 50-400 m, leg. Humbert (19 234), I 1938 (P); vallée de l'Isahaina, au Sud de Beroroha, leg. Capuron (531 SF), 24 II 1949 (P); massif de l'Ankarafantsika (112 SF), (P); environs de Tuléar, leg. Bosser (10 504), (P); forêt d'Amboloando, district de Maintirano (16 361 SF), 23 II 1956 (P); basse vallée du Fiherenana, alt. 50-200 m, leg. Humbert (11 547), XI 1933 (P);

Amponbilava-Befandiana, N (5 444, J. Bot. Tananarive, 30 XI 1942 (P); gorges du Fiherenana entre Beantsy et Anjamala, alt. 30-3 000 m, leg. Humbert (19 933), 16-19 I 1947 (P) (1).

Je dédie ce genre nouveau à René Capuron, spécialiste de la flore de Madagascar. Lui-même m'a remis tous les échantillons que j'ai étudiés



1, rameau × 1; 2, extrémité foliaire × 3; 3, inflorescence × 4; 4, fleur ♂ × 5; 5, fleur ♀ × 5; 6, fleur ♂ ouverte × 5; 7, étamine × 7; 8, pistil × 5; 9, fruit inclus dans le calice × 2. (5, 8 du n° 5444; 9, du 112 SF; le reste du type.)

et qui se trouvaient dispersés dans les *incertæ sedis* de différentes familles.

Mes confrères des Royal Botanic Gardens, Kew, J. P. M. Brenan, C. Jeffrey et N. Y. Sandwith ont effectué des recherches afin de vérifier mes conclusions et de m'assurer que rien de semblable n'est connu pour la flore de l'Afrique Orientale.

(1) L'indication (P), suivant les conventions admises par les récents Congrès internationaux, désigne l'Herbier du Muséum national d'Histoire naturelle à Paris.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action du 2-mercaptobenzothiazole et du 2-aminobenzothiazole sur l'élongation de coléoptiles d'avoine en présence de coumarine et d'acide β-indole acétique.* Note de M. **Jean Guern**, présentée par M. Raoul Combes.

Le 2-mercaptobenzothiazole agit aux faibles concentrations comme un antagoniste de l'auxine; il est sans action nette pour les doses plus élevées. Le 2-aminobenzothiazole se comporte à toutes concentrations comme un antagoniste de l'auxine. Suivant les concentrations employées, ces corps diminuent ou suppriment totalement l'inhibition causée par la coumarine.

L'importance des composés à fonction thiol dans les phénomènes de croissance a déjà été soulignée par de nombreux auteurs. D'une part, une tentative d'explication du mode d'action des substances de croissance, proposée par Léopold et Price ([1]), fait intervenir une liaison auxine-groupement sulfhydryle à la manière d'une fixation enzyme-substrat. D'autre part, des résultats intéressants ont été obtenus dans le domaine de la croissance des cultures de tissus et de racines en employant divers corps sulfhydrylés tels que la cystéine, la mercaptoéthylamine et la mercaptothiazoline [Bouriquet ([2])]. Enfin, Steward et Shantz ([3]) ont établi que l'acide 2-benzothiazoloxyacétique stimule fortement la prolifération des tissus de carotte et de topinambour.

Nous avons étudié l'activité biologique propre du 2-mercaptobenzothiazole et du 2-aminobenzothiazole et également leur action sur la croissance provoquée par diverses concentrations d'acide β-indole acétique, seul ou en présence de coumarine, en utilisant le test d'élongation des coléoptiles d'avoine selon la méthode de Bentley ([4]) modifiée dans certains détails au laboratoire.

Résultats. — 1. *Action du 2-mercaptobenzothiazole sur l'élongation du coléoptile d'avoine* (*fig.* 1). — Employé seul, il n'est pas actif d'une manière significative sur la croissance des coléoptiles. Par contre, en présence d'acide β-indole acétique à diverses concentrations, il se comporte comme une antiauxine pour les faibles doses (10^{-7} et 10^{-6} M), car on peut supprimer l'inhibition en augmentant la concentration d'auxine. Pour les fortes doses (10^{-4} M), l'effet inhibiteur est moins intense et peut même s'annuler. Signalons que Aberg ([5]) a mis en évidence pour un certain nombre de corps tels que l'acide 4-méthyl-phénoxy acétique l'acide 2-naphtyl acétique, etc., le même type de courbe d'action caractérisé par une inhibition pour les faibles concentrations suivie d'une restauration plus ou moins complète de la croissance pour les concentrations plus élevées, inférieures cependant au seuil de toxicité.

2. *Action du 2-aminobenzothiazole sur l'élongation du coléoptile d'avoine.* — Employé seul à diverses concentrations, il exerce une faible (mais

significative) inhibition sur la croissance des coléoptiles. En présence d'acide β-indole acétique, si la concentration de celui-ci est voisine de la concentration optimale, le 2-aminobenzothiazole se montre nettement dépresseur alors que pour des concentrations supérieures à la concentration optimale, il est légèrement antitoxique aux faibles doses. Ce corps se comporte donc comme un antagoniste de l'acide β-indole acétique.

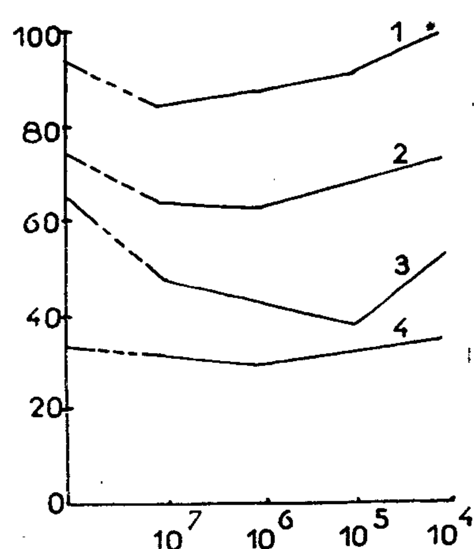


Fig. 1.

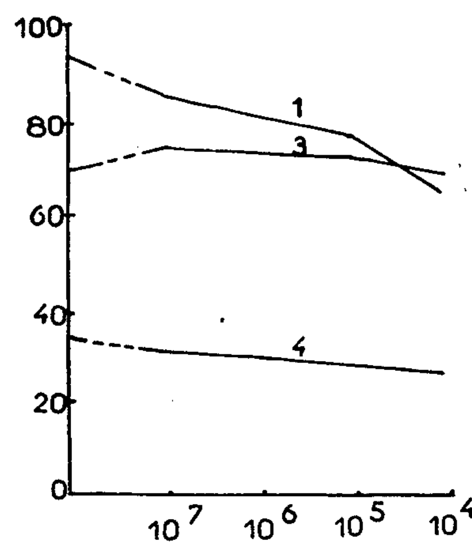


Fig. 2.

Fig. 1. — Activité du 2-mercaptobenzothiazole sur l'élongation des coléoptiles, seul (courbe 4) et en présence d'acide β-indole acétique aux concentrations suivantes (en molécules-gramme par litre) : 10^{-6} M (courbe 2), 10^{-5} M (courbe 1), 10^{-4} M (courbe 3).

Fig. 2. — Activité du 2-aminobenzothiazole sur l'élongation des coléoptiles, seul (courbe 4) et en présence d'acide β-indole acétique aux concentrations de 10^{-5} M (courbe 1) et 10^{-4} M (courbe 3).

L'accroissement en pour-cent de la longueur initiale est porté en ordonnées; les concentrations molaires des solutions en 2-mercaptobenzothiazole et en 2-aminobenzothiazole sont portées en abscisses.

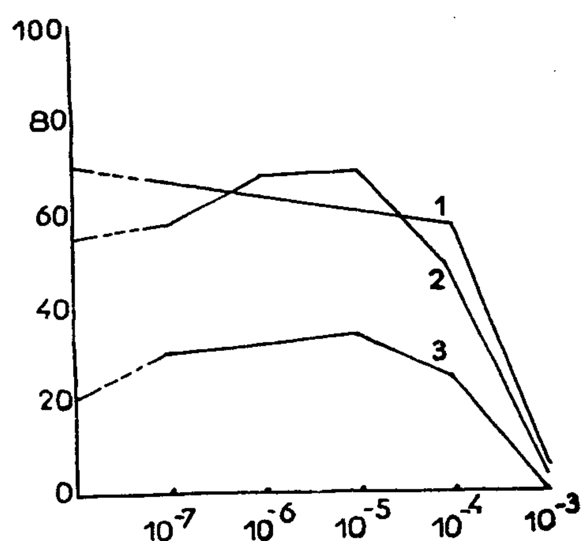


Fig. 3.

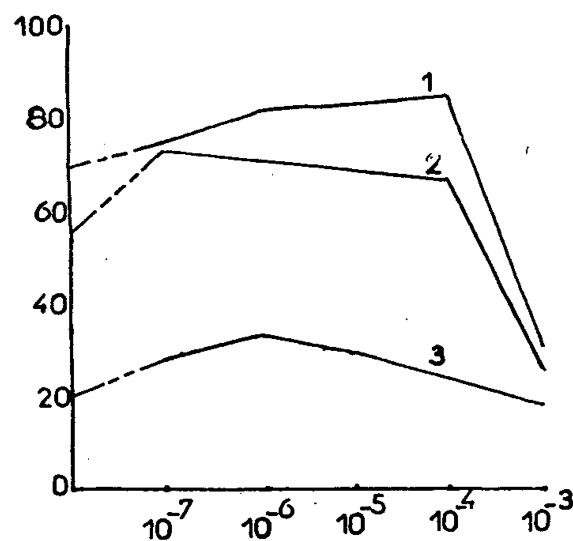


Fig. 4.

Fig. 3. — Interaction entre le 2-mercaptobenzothiazole et la coumarine en présence d'auxine.

Fig. 4. — Interaction entre le 2-aminobenzothiazole et la coumarine en présence d'auxine.

En ordonnées : accroissement en pour-cent de la longueur initiale. En abscisses : concentrations molaires en 2-mercaptobenzothiazole (*fig.* 3) et en 2-aminobenzothiazole (*fig.* 4), agissant en présence de :

Courbes 1 :	Acide β-indole	acétique	10^{-6} M +	coumarine	10^{-6} M;
» 2 :	»	»	»	10^{-4} M +	»	10^{-6} M;
» 3 :	»	»	»	10^{-4} M +	»	10^{-3} M.

3. *Interactions entre les deux corps étudiés et la coumarine en présence d'acide β-indole acétique* (*fig.* 3 et 4). — Pour une concentration de coumarine de 10^{-6} M, en présence d'une concentration d'acide β-indole acétique de 10^{-6} M, le 2-mercaptobenzothiazole se montre nettement inhibiteur à toutes concentrations, alors que le 2-aminobenzothiazole est pratiquement sans action significative sur le mélange coumarine-auxine. Il faut cependant remarquer que la coumarine à cette concentration annule l'action inhibitrice du 2-aminobenzothiazole pour des doses où celle-ci est fortement marquée. Pour une concentration de coumarine de 10^{-6} M, en présence d'une concentration d'acide β-indole acétique de 10^{-4} M, le 2-mercaptobenzothiazole et le 2-aminobenzothiazole diminuent nettement ou suppriment totalement l'inhibition due à la coumarine; pour des concentrations élevées (10^{-4} M et 10^{-3} M), leur toxicité propre se manifeste. Lorsqu'on augmente considérablement la dose de coumarine (10^{-3} M), le 2-mercaptobenzothiazole et le 2-aminobenzothiazole aux concentrations de 10^{-7}, 10^{-6} et 10^{-5} M diminuent nettement l'inhibition due à la coumarine sans entraîner une récupération totale de la croissance normale du fait de leur toxicité à forte dose.

Conclusions. — Les résultats présentés montrent que le 2-mercaptobenzothiazole et le 2-aminobenzothiazole agissent dans un certain domaine de concentration comme antagonistes de l'auxine. Le 2-mercaptobenzothiazole présente un type d'action tout à fait particulier, aux doses élevées (cependant inférieures à la limite de toxicité) son activité antagoniste de celle de l'auxine est moins prononcée qu'aux faibles doses. Le dérivé sulfhydrylé aussi bien que le dérivé aminé sont capables de protéger partiellement les coléoptiles contre l'action de la coumarine, à la manière du « B. A. L. » signalé par Thimann et Bonner [6]. Remarquons enfin que cette dernière action dépend de la dose d'acide β-indole acétique employée.

(1) *The chemistry and mode of action of Plant growth substances*, London, 1956, p. 271-283.
(2) *Rev. Cytol. Biol. vég.*, 21, 1960, p. 93-326.
(3) *The chemistry and mode of action of Plant growth substances*, London, 1956, p. 165-186.
(4) *J. exp. Bot.*, 1, 1950, p. 201.
(5) *The chemistry and mode of action of Plant growth substances*, London, 1956, p. 93-115.
(6) *Proc. nat. Acad. Sc. Wash.*, 35, 1949, p. 272.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Sorbonne.*)

ZOOLOGIE. — *Présence d'un Syncaride d'un genre nouveau dans les eaux interstitielles des lacs de la Patagonie andine, et remarques biogéographiques.* Note de M. **Claude Delamare-Deboutteville**, transmise par M. Louis Fage.

La présence d'un nouveau genre de Syncarides, *Austrobathynella*, dans les eaux interstitielles des lacs de la Patagonie andine modifie nos conceptions systématiques et biogéographiques du groupe.

Nous avons eu l'occasion de récolter une nouvelle forme de Syncaride lors d'une récente Mission effectuée en Patagonie andine. La faune interstitielle des lacs recèle, dans cette région, bien des nouveautés qui seront décrites ultérieurement. Le but de la présente Note est de signaler la plus remarquable d'entre elles : *Austrobathynella patagonica* n. g. n. sp. trouvée à l'extrémité du Lago Moreno, dans le sable fin, sous galets de taille moyenne, à 1 m du rivage.

Diagnose différentielle. — Palpe mandibulaire triarticulé. Antennules et antennes comme chez *Bathynella.* Endopodites de péréiopodes comportant quatre articles. Exopodites avec un seul article. Pléopode comme chez *Bathynella.* Péréiopode 8 de la femelle comportant une seule rame terminée par deux poils sensoriels en raquettes. Péréiopode 8 du mâle massif comme chez les *Parabathynella.* Uropodes avec sympodite d'un seul article portant trois épines ciliées. Exopodite portant une soie apicale longue et un poil antéapical court. Endopodite portant quatre épines ciliées et une longue soie. Bras furcaux simples portant cinq épines ciliées.

Diagnose différentielle du genre Austrobathynella n. g. — Proche de *Bathynella* par la structure des antennules, des antennes, des mandibules, des pléopodes, des uropodes et des bras furcaux. Proche de *Parabathynella* par la structure uniramée des pléopodes sexuels.

Clé de détermination et répartition des genres :

1. Palpe mandibulaire comportant trois articles. Pléopode normalement développé, de deux articles. Exopodite des pattes avec un seul article; endopodite de quatre articles. Antennules et antennes bien développées 2

1'. Palpe mandibulaire comportant un seul article. Pléopode rudimentaire (un seul article) ou absent. Exopodite des péréiopodes avec deux à quatre articles, endopodite avec trois ou quatre articles. Antennes souvent réduites 3

2. Péréiopode 8 ♂ et ♀ avec exopodite et endopodite bien reconnaissables. Région paléarctique depuis le Japon jusqu'à l'Espagne.......... *Bathynella* Vejdovsky

2' Péréiopode 8 ♂ et ♀ avec une seule rame. Patagonie andine... *Austrobathynella* n. g.

3. Exopodite et endopodite des péréiopodes avec quatre articles. Péréiopode 8 du ♂ massif; en forme d'ergot unisegmenté chez la ♀. Japon. *Allobathynella* Morimoto et Miura

3'. Exopodite des péréiopodes avec deux ou trois articles........................ 4

4. Péréiopodes 8 de la ♀ présent, simple. Péréiopode 8 du ♂ massif. Pas de pléopode; deux ou trois articles à l'exopodite des péréiopodes, quatre à l'endopodite. Régions paléarctique et éthiopienne.......................... *Parabathynella* Chappuis

4'. Péréiopode 8 de la ♀ absent.. 5

5. Segments thoraciques sans traces du tergite. Palpe mandibulaire de deux articles. Brésil .... *Brasilibathynella* Jakobi
5'. Segments thoraciques avec traces du tergite. Palpe mandibulaire à un seul article. Régions éthiopienne et brésilienne .... *Thermobathynella* Capart

Remarques phylétiques. — La présence d'*Austrobathynella patagonica* dans l'eau interstitielle des lacs de la Patagonie andine soulève bien des problèmes phylétiques, en raison de la ressemblance de cette forme avec celles du genre *Bathynella* réparties dans toutes les eaux souterraines continentales de l'Eurasie. Les trois genres existant également dans les régions tropicales actuelles (*Parabathynella, Brasilibathynella* et *Thermobathynella*) constituent un ensemble relativement homogène, à tel point qu'on peut douter du bien-fondé du genre *Brasilibathynella* qui reste très proche de *Thermobathynella.* Certaines formes de ces trois genres sont les seules à vivre encore dans les eaux souterraines littorales marines, caractère primitif, mais leurs caractères sexuels sont relativement évolués et leurs mœurs marcheuses sont, en principe, des caractères de spécialisation. De notre point de vue les caractères plus primitifs des péréiopodes sexuels de *Bathynella* et *Austrobathynella* pourraient s'expliquer par la néoténie. D'autre part il nous paraît que les formes marcheuses sont souvent, chez les Crustacés, plus primitives que les formes nageuses. Les récentes découvertes carcinologiques (*Cephalacarida, Mystacocarida, Thermosbænacea*) confirment ce point de vue. A notre sens le vieux stock évolutif serait représenté par les *Parabathynella, Brasilibathynella* et *Thermobathynella,* formes cependant spécialisées à bien des égards, et la ressemblance des *Austrobathynella* des régions tempérées froides de l'hémisphère austral avec les *Bathynella* eurasiatiques serait due, pour une grande part, à des convergences; convergences que nous découvrons nombreuses et indiscutables lorsque nous étudions la microfaune du sol de ces mêmes régions.

Quelle que soit l'explication de cette présence, la découverte d'un authentique Syncaride dans les régions tempérées froides des Andes milite en faveur de la très grande ancienneté de la répartition de ce groupe de fossiles vivants.

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Existence de réponses d'origines visuelle et auditive dans le Centre médian du thalamus du Chat anesthésié au chloralose.* Note de Mme **Denise Albe-Fessard** et M. **Alberto Mallart**, transmise par M. Robert Courrier.

L'un de nous a décrit ailleurs (1) les réponses que les stimulations somatiques provoquent dans le Centre médian (CM) du thalamus. Nous avions au cours de ces expériences maintes fois observé des interférences entre les effets de ces stimulus somatiques et ceux de stimulations visuelles ou auditives survenant fortuitement. Afin de préciser les caractéristiques de ce système hétérosensoriel de projection, nous avons dérivé systématiquement les réponses à différentes stimulations chez neuf animaux anesthésiés au chloralose.

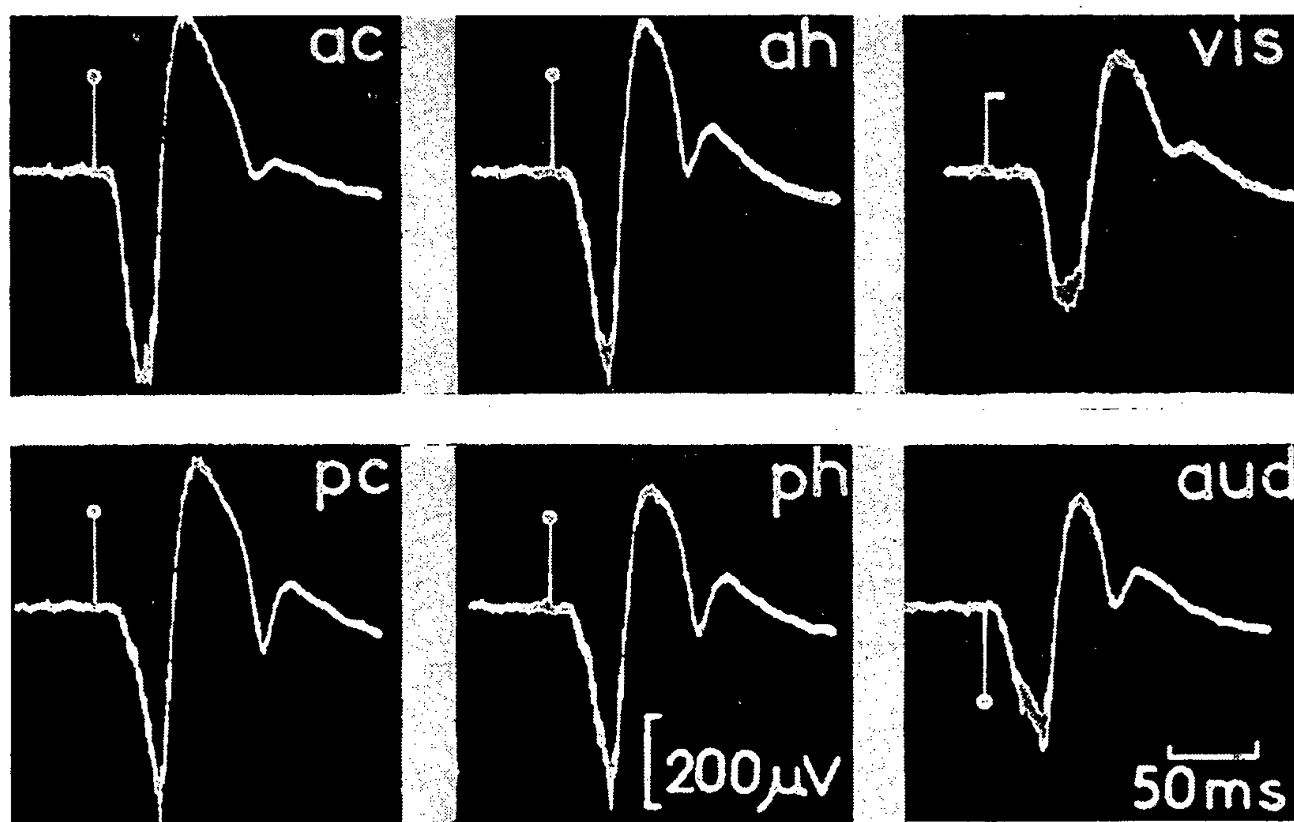


Fig. 1. — Réponses recueillies dans le Centre médian (plan antérieur 7,5, latéralité 3, profondeur + 1, coordonnées stéréotaxiques classiques, atlas de Jasper et Ajmone-Marsan). Stimulation des quatre membres (ah, ac, ph, pc), stimulation visuelle (vis), auditive (aud).

Le stimulus lumineux consistait en un éclair silencieux achromatique relativement intense de 5 ms de durée, obtenu au moyen d'une « glow-lamp » (Sylvania 1 B 59/R 1130 B) dont les rayons étaient focalisés sur la pupille (dilatée auparavant par une application locale d'atropine) de l'œil contralatéral au CM étudié. Le stimulus auditif était un simple clic d'intensité moyenne.

La figure 1 est un exemple des réponses qu'on peut ainsi couramment observer. Les réponses visuelles et auditives ont des amplitudes comprises généralement entre la moitié et les deux tiers de l'amplitude des réponses

somatiques, et n'atteignent qu'exceptionnellement la même valeur. Deux animaux sur neuf n'ont pas présenté de réponse à la stimulation visuelle naturelle, mais dans ces cas une réponse a pu être obtenue par stimulation du tractus optique.

Des réponses analogues à celles que nous présentons ici (*fig.* 1) ont pu être observées dans toutes les dérivations pratiquées aux divers niveaux

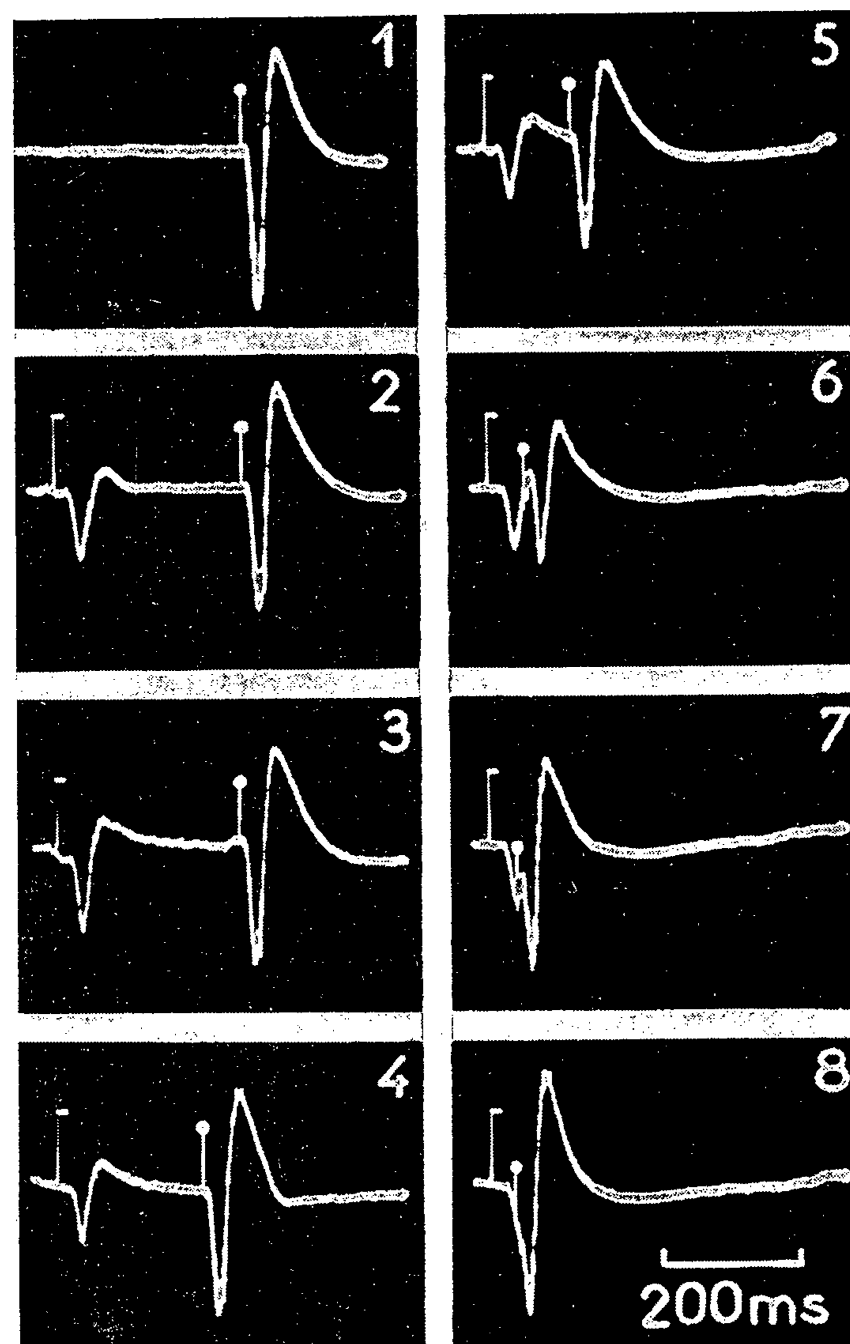


Fig. 2. — Interactions entre une réponse à la stimulation visuelle et une réponse à la stimulation du membre antérieur. En 1, la réponse d'origine somatique est présentée seule : de 2 à 8, elle est précédée d'une stimulation visuelle (on a marqué différemment les artefacts). Observer, de 2 à 7, le déficit d'amplitude de la réponse d'origine somatique.

d'antériorité du CM. Elles ne semblent pas plus localisées dans la structure que les stimulations somatiques et s'étendent comme celles-ci vers les plans antérieurs 8,5 et 9, au-delà des limites du noyau.

Nos résultats sont en accord avec ceux que French, von Amerongen et Magoun ([2]) ont obtenus chez le Macaque.

Les réponses d'origine hétérosensorielle observées ici proviennent-elles de cellules voisines ou bien s'agit-il, comme pour la somesthésie, de cellules que les diverses stimulations peuvent mettre en jeu ? Des expériences d'occlusion dont nous donnons un exemple dans la figure 2 nous conduisent

à penser qu'il s'agit au moins pour une large part d'éléments communs. En effet, une première réponse d'origine visuelle peut réduire d'une amplitude approximativement égale à la sienne une seconde réponse somatique (*fig.* 2, tracés 2 à 7). Mais il pourrait encore s'agir là d'effets inhibiteurs réciproques entre cellules voisines, et il est plus significatif d'observer que lorsque les deux stimuli sont très voisins la réponse totale ne dépasse pas l'amplitude de la réponse au seul stimulus somatique (*fig.* 2, tracé 8); ce fait est en faveur, dans le cas considéré, d'une communauté d'afférences somatiques et visuelles sur le même élément.

On observera aussi dans la figure 1 qu'une seconde réponse de faible amplitude, avec une latence de l'ordre de 75 ms, apparaît pour toutes les stimulations. Ces réponses ne sont en général bien visibles dans une expérience que lors des premières stimulations; elles sont plus fatigables que la première réponse et disparaissent lorsque des stimulations régulières (une toutes les 3 s) sont répétées (cas de la figure 2).

Ajoutons enfin que les réponses visuelles et auditives sont généralement d'amplitude très réduite chez l'animal éveillé immobilisé au flaxédil (anesthésie opératoire à l'éther). Par contre, de même que les réponses d'origine somatique, elles réapparaissent avec une amplitude appréciable chez l'animal éveillé libre, en état de repos inattentif.

(1) D. Albe-Fessard et A. Rougeul, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, 10, 1958, p. 131-152.

(2) J. D. French, F. K. von Amerongen et H. W. Magoun, *Arch. Neurol. Psych.*, 68, 1952, p. 577-590.

(*Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Autogreffes d'hypophyse et nidation de l'œuf chez la Ratte.* Note de MM. **Jean-Marie Meunier** et **Gaston Mayer**, transmise par M. Robert Courrier.

Chez la Ratte, l'autogreffe d'hypophyse au cours de la progestation empêche généralement la nidation des œufs. Ceux-ci peuvent survivre à l'état libre dans l'utérus jusqu'à ce que soit créé, par l'administration d'œstradiol, un climat hormonal favorable à la nidation et à la reprise du développement embryonnaire.

La déconnection hypothalamo-hypophysaire, par greffe de l'hypophyse en territoire ectopique, modifie ses activités sécrétoires [R. Courrier et A. Colonge (1); *cf.* J. Benoit et I. Assenmacher (2)]. En ce qui concerne l'activité gonadotrope, la greffe après hypophysectomie de la glande pituitaire dans le rein, provoque chez la Ratte la libération de prolactine, facteur lutéotrophique et lactogène [L. Desclin (3), (4); J. W. Everett (5), (6); J. Alloiteau (7); M. Nikitovitch-Winer et J. W. Everett (8)]; la sécrétion des gonadotrophines responsables de la sécrétion d'œstrogène semble au contraire tarie. L'état hormonal obtenu se traduit au niveau de la muqueuse vaginale, effecteur des hormones génitales, et de la glande mammaire, effecteur de la prolactine, par des images analogues à celles qu'on observe au cours de la lactation.

Or on sait [*cf.* R. Courrier (9); G. Mayer (10), (11); M. C. Shelesnyak et P. F. Kraicer (12)] qu'un état hormonal progestatif caractérisé par la présence de progestérone et l'absence d'œstrogène, est peu favorable à la nidation normale et que l'administration d'œstrogène permet de rétablir un climat hormonal propice à l'ovoimplantation. Il était donc intéressant de rechercher chez la Ratte si l'autogreffe d'hypophyse empêchait la nidation normale tout en maintenant les œufs en vie latente dans l'utérus et si dans ces conditions, l'administration d'œstrogène pouvait provoquer l'ovoimplantation.

Technique expérimentale. — Cent sept rattes albinos de souche Wistar, stabilisée au laboratoire, d'un poids variant de 130 à 180 g, sont hypophysectomisées à divers stades de la progestation. Les fragments de pituitaire aspirés à la pipette sont greffés sous la capsule du rein gauche, au pôle inférieur. Deux séries expérimentales sont utilisées.

Les animaux du premier groupe (I) sont opérés, soit au 1er jour de la grossesse, jour de constatation du bouchon vaginal, soit aux 2e, 3e ou 5e jours. Au 12e ou au 20e jour de la grossesse les rats sont sacrifiés, la selle turcique est prélevée de manière à vérifier systématiquement l'absence de restes pituitaires. La présence ou non d'ovoimplantations et la mensuration des éventuelles chambres ovulaires, l'aspect histologique de la muqueuse vaginale et du parenchyme mammaire sont pris comme tests de l'équilibre hormonal obtenu.

Les animaux de la deuxième série expérimentale (II) sont opérés dans les mêmes conditions et divisés en plusieurs lots.

Les rattes du lot 1 sont opérées le 1er ou le 4e jour de la grossesse. La palpation abdominale quotidienne, effectuée à partir du 9e jour après le coït, permet de vérifier l'absence d'ovoimplantations. Aux 19e, 20e et 21e jours après la constatation du bouchon vaginal les animaux reçoivent chaque jour en injection intramusculaire, 0,1 μg de benzoate d'œstradiol et sont sacrifiés au 25e jour.

Le lot 2 comprend des rattes qui sont opérées les 1er, 4e ou 5e jours de la grossesse et qui reçoivent les 4e, 5e et 6e jours après le rapprochement sexuel des injections quotidiennes, soit de 0,1 μg, soit de 1 μg de benzoate d'œstradiol. Les animaux sont sacrifiés le 12e jour de la grossesse.

Les rattes du lot 3 sont hypophysectomisées et greffées le 1er jour de la grossesse et reçoivent chaque jour 0,1 μg d'œstradiol jusqu'au 9e jour, date du sacrifice.

	Moment de l'autogreffe.....	1er jour.	2e jour.	3e jour.	4e jour.	5e jour.
	Groupe I : Nidations spontanées N/T (*).					
	Observation, 12e jour................	0/15	0/5	0/6	4/15	1/7
	» 20e ».................	0/15	–	–	0/7(**)	–
	Groupe II : Nidations provoquées N/T (*).					
Lot 1	Œstradiol, du 19e au 21e jour, 0,1 μg/jour..................	6/8	–	–	2/8	–
	Observation, 25e jour.					
Lot 2	Œstradiol, du 4e au 6e jour, 0,1 μg/jour................	–	–	–	4/6	–
	1 »	1/5	–	–	0/6	0/6
	Observation, 12e jour.					
Lot 3	Œstradiol, du 1er au 8e jour, 0,1 μg/jour................	2/5	–	–	–	–
	Observation, 9e jour.					

(*) N, nombre d'animaux présentant des ovoimplantations; T, nombre total d'animaux expérimentés.

(**) Ces sept animaux font partie du groupe de 15 rattes opérées au 4e jour et laparatomisées au 12e jour : leurs cornes ne présentaient aucune nidation à ce moment.

Résultats. — Les animaux de la première série expérimentale (I), dont le poids baisse de 20 % en moyenne, ne présentent pas dans la plupart des cas, au 12e jour de l'expérience, de grossesses en évolution. Quatre rattes seulement, opérées au 4e jour de la gravidité et une opérée le 5e jour, ont présenté, au 12e jour après la constatation du bouchon vaginal, des zones utérines d'insertions, d'aspect plus ou moins involutif. Chez la plupart des animaux de cette série l'aspect histologique des effecteurs suggère l'existence d'un équilibre hormonal voisin de celui de la lactation. L'examen histologique permet de vérifier l'absence de zones microscopiques d'ovoimplantation; dans un cas, un blastocyste a été retrouvé libre dans la lumière utérine. Les corps jaunes ovariens sont bien vascularisés et paraissent cytologiquement actifs.

Le problème est de savoir si des blastocystes sont demeurés vivants, s'ils sont susceptibles de s'insérer plus tard et quelles sont les raisons de l'absence de nidation à la date normale. Les résultats obtenus avec les animaux de la deuxième série expérimentale (II) apportent dans une certaine mesure une réponse à ces questions.

En aucun cas il n'a été possible d'obtenir des insertions retardées spontanées, après le 12e jour de la grossesse, que les animaux aient été opérés le 1er ou le 4e jour après le rapprochement sexuel. En revanche, l'apport d'œstrogène aux 19e, 20e et 21e jours de la gravidité, provoque l'insertion des œufs dans six cas sur huit, chez les animaux opérés au 1er jour et dans deux cas sur huit chez les rattes opérées au 4e jour. Les rattes du lot 2 opérées le 4e jour de la grossesse, injectées de benzoate d'œstradiol les 4e, 5e et 6e jours présentent au 12e jour de l'expérience des zones utérines d'insertions dans quatre cas sur six lorsque la dose quotidienne d'œstrogène est de 0,1 μg, alors que la dose de 1 μg/jour n'a pas provoqué la nidation des œufs. La muqueuse vaginale ressemble à celle d'une grossesse et le parenchyme mammaire, assez bien développé, ne manifeste pas d'activité sécrétoire.

Parmi les rattes du lot 3 qui reçoivent le benzoate d'œstradiol à la dose quotidienne de 0,1 μg à partir du jour de l'opération jusqu'au jour du sacrifice, certaines présentent des images utérines de nidation ovulaire. Dans tous les cas les images vaginale et mamaire traduisent l'existence d'un équilibre hormonal voisin de celui de la grossesse.

Ces résultats s'accordent en partie avec ceux de R. K. Meyer, M. R. N. Prasad et R. L. Cochrane ([13]). Ils montrent que chez la Ratte, l'autogreffe pituitaire pratiquée pendant la phase progestative maintient l'activité fonctionnelle des corps jaunes; que des œufs peuvent séjourner dans les voies génitales pendant plus de deux semaines sans s'implanter; que l'œstrogène autorise l'implantation normale lorsqu'il est administré avant le 6e jour, ou permet la nidation retardée lorsqu'on l'injecte après la date normale de l'ovoimplantation.

([1]) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 388.
([2]) *J. Physiol.*, 47, 1955, p. 427-567.
([3]) *Ann. Endocrinol.*, 11, 1950, p. 656-659.
([4]) *Ann. Endocrinol.*, 17, 1956, p. 586-595.
([5]) *Endocrinology*, 54, 1954, p. 685-690.
([6]) *Endocrinology*, 58, 1956, p. 786-796.
([7]) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1047.
([8]) *Endocrinology*, 62, 1958, p. 522-532.
([9]) *Endocrinologie de la gestation*, Masson, Paris, 1945.
([10]) *Bull. Soc. Belge Gynéc. Obst.*, 29, 1959, p. 1-41.
([11]) *Les fonctions de nidation utérine et leurs troubles*, Masson, Paris, 1960, p. 1-32.
([12]) *Les fonctions de nidation utérine et leurs troubles*, Masson, Paris, 1960, p. 87-101.
([13]) *Anat. Rec.*, 130, 1958, p. 339.

(*Laboratoire d'Anatomie générale et d'Histologie,*
Faculté de Médecine de Bordeaux et Centre de Biologie préventive,
Sécurité Sociale, Bordeaux.)

BIOCHIMIE. — *Sur les constituants du mélange attractif des glandes mandibulaires des reines d'Abeilles* (Apis mellifica *L.*) *à différents stades de leur vie.* Note (*) de Mlles **Janine Pain**, **Marie-France Hügel**, et M. **Michel Barbier**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons récemment publié [1] les résultats de l'examen, par chromatographie en phase gazeuse, des sécrétions mandibulaires des reines d'abeilles, ainsi que des abeilles ouvrières. Nous avons montré que l'acide hydroxy-10 décène-2-*trans* oïque, était produit uniquement par les glandes mandibulaires des ouvrières, alors que l'acide céto-9 décène-2-*trans* oïque [2], [3], [4] était une production spécifique des glandes mandibulaires des reines. On sait que l'acide céto-9 décène-2-*trans* oïque est inhibiteur de la construction des cellules royales.

Des différences dans l'attractivité des reines ont été constatées, en fonction de leur âge (reines naissantes ou âgées), de leur état (reines fécondes ou bourdonneuses), et du nombre des ouvrières qui les nourrissent [5]. On s'est demandé si ces constatations correspondaient à des teneurs variables en acide inhibiteur de la construction des ébauches royales et en substances plus volatiles. On sait que le mélange de ces acides est attractif [1].

Nous avons donc étudié la sécrétion de ces substances par les glandes mandibulaires de reines d'activités et d'âges différents. Les analyses effectuées dans un gaz-chromatographe Pye Argon, à 200 et 150°, ont porté sur :

a. 48 glandes mandibulaires de reines naissantes;

b. 12 glandes mandibulaires de reines vierges âgées de 11 jours élevées en présence d'ouvrières;

c. 17 glandes mandibulaires de reines vierges âgées de 9 et 10 jours élevées en l'absence d'ouvrières;

d. 34 glandes mandibulaires de reines fécondes âgées de 2 à 3 ans, encore en ponte;

e. 2 glandes mandibulaires d'une reine bourdonneuse.

Les extraits ont été obtenus, estérifiés et analysés, selon la technique déjà décrite [1].

A 200°, l'injection dans l'appareil des extraits non estérifiés, montre la présence de très faibles quantités d'une substance (*voir* schéma, pic *f*) dont le volume de rétention est identique à celui du *p*-hydroxybenzoate de méthyle. La chromatographie sur papier des extraits non estérifiés, dans le système chloroforme-formamide, permet de vérifier ce résultat; on observe à la lumière ultraviolette une tache de même R_f (0,5) qu'un témoin de *p*-hydroxybenzoate de méthyle authentique. Cette substance a été précédemment isolée à l'état cristallisé à partir d'extraits totaux de reines [6].

Nous n'avons pas encore pu prouver que cette substance, utilisée couramment dans l'industrie alimentaire, était présente dans la nourriture d'appoint fournie aux Abeilles.

Les analyses effectuées à 200° sur les esters des extraits des différentes glandes mandibulaires ont montré que l'acide céto-9 décène-2-*trans* oïque était *toujours* présent, mais à des concentrations variables selon l'âge des reines. Ainsi, les reines naissantes sécrètent seulement des traces de l'acide inhibiteur de la construction des cellules royales, alors que les reines plus âgées, vierges, fécondes ou bourdonneuses en produisent davantage

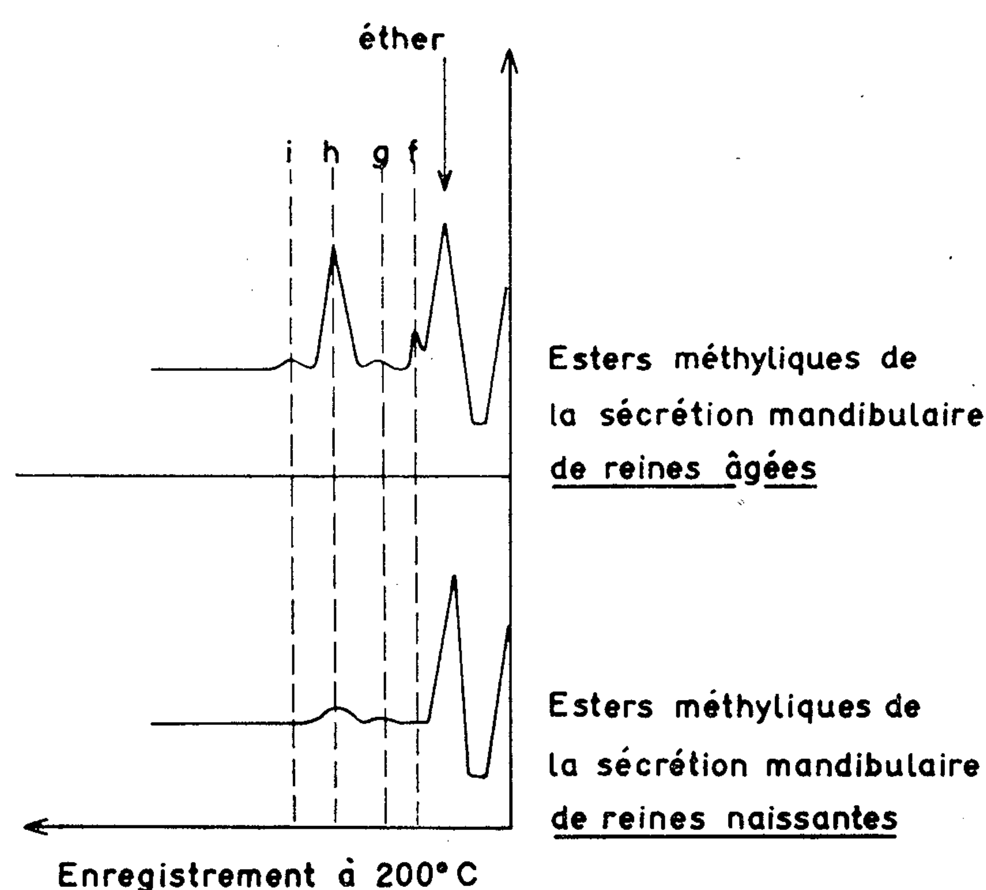


Fig. 1.

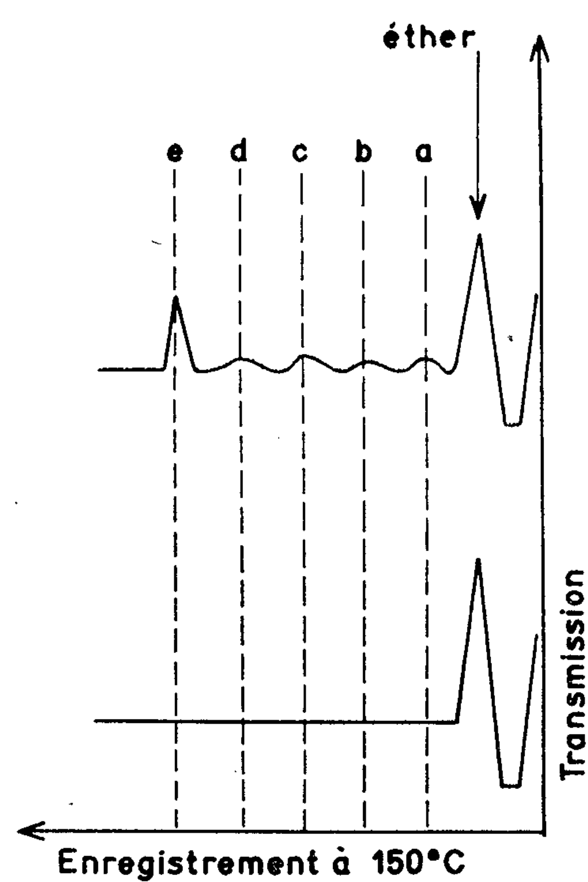


Fig. 2.

Pics : *a*, position du phénylacétate de méthyle;
b, position du phénylpropionate de méthyle;
f, position du *p*-hydroxybenzoate de méthyle;
g, position de l'azélaate de méthyle;
h, position du céto-9 décène-2-*trans* oate de méthyle;
i, position du sébaçate de méthyle.

(*voir* schéma). Ces mêmes analyses ont permis de mettre en évidence la présence de deux autres substances, dont les esters méthyliques possèdent les mêmes volumes de rétention que l'azélaate de méthyle (pic *g*) et que le sébaçate de méthyle (pic *i*) authentiques.

Les essais effectués à 150° montrent que la sécrétion par les glandes mandibulaires des reines de substances dont les esters méthyliques sont plus volatils, est également une fonction de leur âge. Les reines naissantes sont totalement dépourvues de ces produits. Ces résultats sont en accord avec les études sur l'apparition de l'attractivité publiées précédemment ([5]) et confirment l'absence d'activité des sécrétions mandibulaires des reines naissantes. Il semble que l'apparition de ces substances soit plus tardive que celle de l'acide inhibiteur de la construction des cellules royales.

Un pic très caractéristique (pic *e*) a été décelé dans l'étude à 150°, sur les esters des sécrétions de reines âgées. Quatre autres pics, d'intensité très faible (pics *a*, *b*, *c*, *d*) sont également décelables; les volumes de rétention de deux d'entre eux correspondent aux volumes de rétention des phénylacétate (pic *a*) et phénylpropionate (pic *b*) de méthyle.

Des essais de reconstitution de l'odeur attractive ont été réalisés en mélangeant les substances suivantes : acide céto-9 décène-2-*trans* oïque, acide azélaïque, acide sébacique, acide phénylacétique, acide phénylpropionique et *p*-hydroxy-benzoate de méthyle. Ce mélange est inattractif. Il est possible que le pic *e*, relativement important dans les sécrétions des reines âgées, et non encore identifié, représente une substance indispensable à la reconstitution de l'odeur.

Ces résultats soulignent l'importance de l'odeur attractive pour le prélèvement de l'acide inhibiteur de la construction des cellules royales, par les ouvrières.

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) M. Barbier et J. Pain, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3740.
(2) R. K. Callow et N. C. Johnston, *Bee World*, 41, 1960, p. 152.
(3) M. Barbier et E. Lederer, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4467.
(4) M. Barbier, E. Lederer et T. Nomura, *Comptes rendus*, sous presse.
(5) J. Pain, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3211.
(6) M. Barbier, E. Lederer, T. Reichstein, et O. Schindler, *Helv.*, sous presse.

(*Station de Recherches apicoles, Bures-sur-Yvette;*
Institut de Biologie physicochimique, Paris.)

CANCÉROLOGIE. — *Fixation sur les protéines cellulaires de l'anthanthrène marqué par du radiocarbure.* Note de M[mes] **Pascaline Daudel, Françoise Nectoux**, MM. **Louis Pichat** et **Giorgio Prodi**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

1. On sait que l'anthanthrène apparaît comme une des exceptions majeures aux relations qui semblent exister entre le pouvoir cancérogène d'un hydrocarbure alternant et sa structure électronique (1). Cette molécule qui possède une région K très apte à réagir par addition et qui ne contient pas de région L au sens strict, n'est pas cancérogène (2). En raison de l'intérêt porté au cours de ces dernières années aux travaux (3) tendant à relier le pouvoir cancérogène des molécules conjuguées et leur aptitude à se fixer sur les protéines cellulaires, il nous a semblé intéressant d'examiner de ce point de vue le cas de l'anthanthrène.

2. Il nous a été, tout d'abord, nécessaire de modifier le mode opératoire habituellement utilisé au cours d'une telle étude (3). En effet, d'après les récents travaux de Hadler et ses collaborateurs (4), il semblerait, que dans certaines expériences de ce type, une partie de la radioactivité portée par les protéines cellulaires d'un animal ayant subi une application d'un hydrocarbure radioactif pourrait provenir d'une réaction *post mortem* entre les protéines et, soit l'hydrocarbure libre s'il en reste, soit un de ses métabolites, pendant le traitement effectué en vue de l'isolement des protéines solubles et insolubles dans l'échantillon de peau prélevé sur l'animal. Nous avons donc été amenés à étudier si, dans nos conditions expérimentales, un tel phénomène se produisait, tout au moins en ce qui concerne l'hydrocarbure libre. Dans ce but, nous avons prélevé sur des souris femelles de la lignée XVII *nc* de l'Institut du Radium, des échantillons de peau de la région cervicodorsale préalablement rasée. Ces échantillons, débarrassés de la majeure partie de leur derme par le procédé classique déjà décrit (5), étaient ensuite traités (côté épiderme) par des

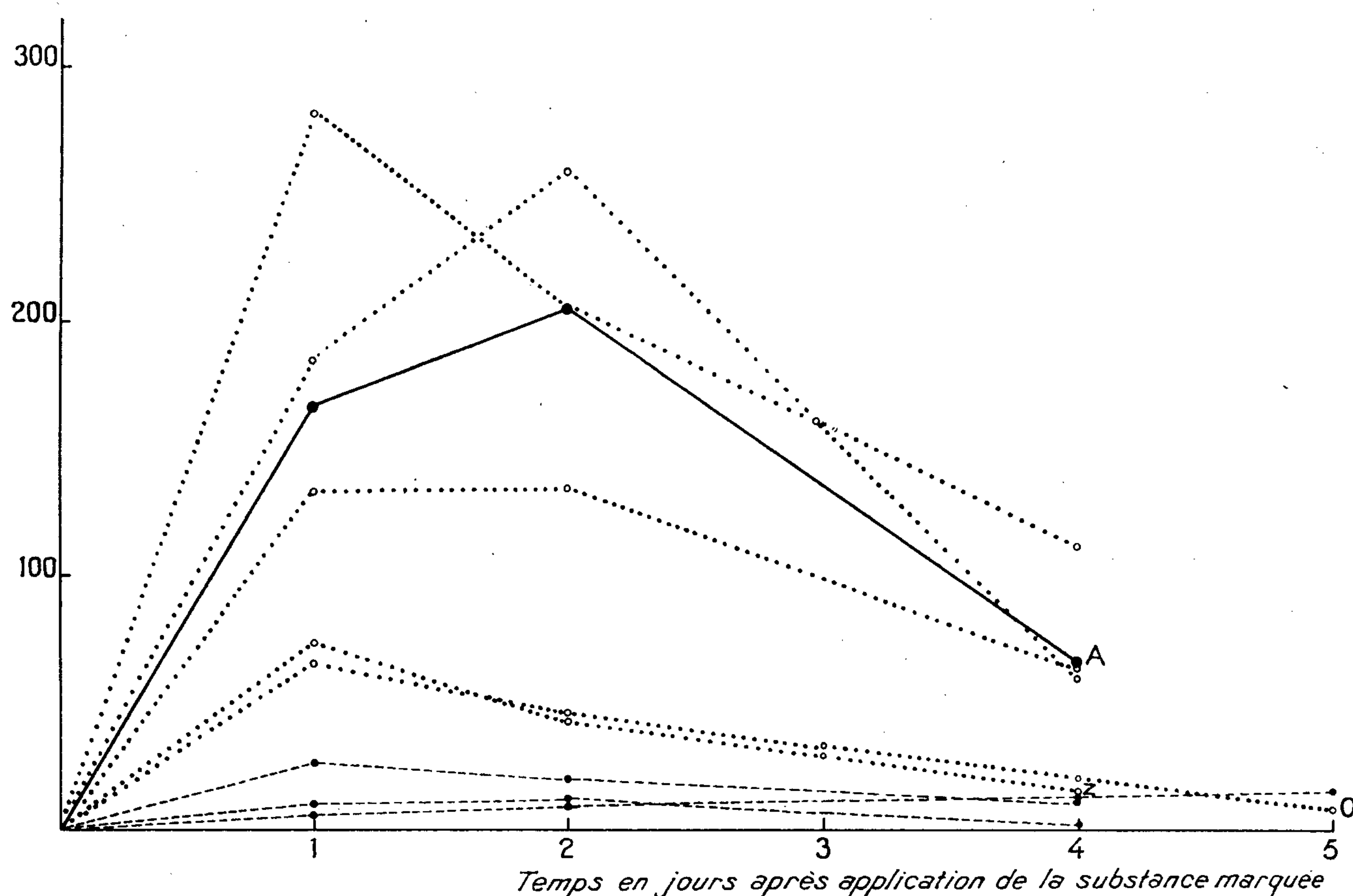
Tableau I.

Quantité de substance déposée sur la peau (évaluée par dosage spectral) (μg).		Quantité d'hydrocarbure fixé sur les protéines, exprimée en millionième de μmol/mg de protéine dénaturée et séchée. Protéine soluble.	Protéine insoluble.
Anthanthrène	2,5	32	11
	5	97	34
	20	200	63
	100	166	98
1, 2-5, 6-dibenzanthracène, 5		14	3

quantités variables en solutions benzéniques d'anthanthrène marqué, préparé par l'un de nous [6].

L'extraction et, finalement, la mesure de la radioactivité des protéines étaient ensuite réalisées selon les procédés habituels [3]. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau I.

D'après ces résultats, on constate que la réaction « parasite » signalée par Hadler est fort importante dans le cas de l'anthanthrène, comparée par exemple à celle due au 1.2-5.6-dibenzanthracène dans des conditions analogues.



Quantité de substance liée aux protéines insolubles dénaturées et séchées exprimée en millionième de micromole par milligramme.

Un mode opératoire a été mis au point afin d'éliminer très rapidement du milieu réactionnel les traces d'hydrocarbures libres qui peuvent rester. Le traitement consiste, immédiatement après le broyage de l'échantillon en présence d'azote liquide, en une série de lavages par de l'alcool et du benzène. Les protéines sont ensuite soumises à une action rapide d'une solution 0,154 M de chlorure de potassium, puis centrifugées, et, enfin, mises en contact pendant 12 h avec une solution à 5 % d'acide trichloracétique; on termine par une nouvelle série de lavages à l'alcool et à l'éther.

Par ce procédé, on n'obtiendra plus qu'une seule fraction protéinique : les protéines totales qui sont comparables du point de vue de leur radioactivité aux protéines insolubles obtenues dans le procédé initial. On observe alors que la fixation parasite n'atteint plus, pour une quantité

de 5 μg d'anthanthrène appliqué que la valeur de 0,3.10⁻⁶ μmol/mg de protéine, c'est-à-dire une valeur pratiquement négligeable.

3. L'étude de la fixation *in vivo* de l'anthanthrène a pu donc être maintenant étudiée et l'on a obtenu, en fonction du temps, la courbe A représentée sur la figure. Les points sont relatifs à l'expérimentation sur neuf animaux. Sur cette figure ont été également représentées les courbes de fixation sur les protéines insolubles de différents corps cancérogènes et non cancérogènes. On voit que la fixation de l'anthanthrène est plus importante que celle de certains corps cancérogènes ([3]) représentée par des lignes de croix (comme le 9.10-diméthyl 1.2.5.6-dibenzanthracène, courbe O; ou la 10-méthyl 7.8-benzacridine, courbe Z).

4. Parmi les nombreuses interprétations possibles, signalons les suivantes :

1° On peut admettre avec Schmidt ([7]) que les deux carbones centraux périphériques de la molécule forment une région L interprétée dans un sens étendu. Son index théorique, calculé dans l'échelle de A. et B. Pullman ([1]) vaut 5,50 ([8]). Cette pseudo-région L apparaît donc comme très réactive et sa présence empêcherait l'apparition du pouvoir cancérogène. Si l'on admet, comme certains travaux théoriques ([9]) et expérimentaux ([10]) le laissent penser, que les hydrocarbures peuvent se lier aux protéines par leur région L, on pourrait alors expliquer le comportement de l'anthanthrène, en supposant qu'il est presque totalement lié aux protéines par sa région L.

2° Les électronégativités qui caractérisent les complexes correspondant aux fixations de l'anthanthrène, soit par la région K, soit par la région L sont hors de l'intervalle des valeurs calculées par Chalvet et Moser ([11]) et relatif à des corps cancérogènes. Il y aurait donc là une autre interprétation possible de l'absence du pouvoir oncogène de cette molécule.

L'étude précise de la structure des complexes effectivement formés pourrait peut-être permettre de choisir entre ces deux interprétations.

(1) *Voir*, par exemple : A. et B. PULLMAN, *Cancérisation par les substances chimiques et structures moléculaires*, Masson, Paris, 1955.

(2) *Voir*, par exemple, *Survey of Compounds which have been tested for carcinogenic activity*, Hartweel, Publ. Health Service, 1951, p. 328.

(3) *Voir*, par exemple : P. DAUDEL, B. CHENON, N. P. BUU-HOÏ, P. JACQUIGNON, A. LACASSAGNE, G. PRODI, G. VALLÉE, R. VASQUEZ et F. ZAJDELA, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 135.

(4) H. I. HADLER, V. DARCHUN et K. LEE, *J. Nat. Canc. Inst.*, 22, 1959, p. 661.

(5) W. WIEST et C. HEIDELBERGER, *Cancer Res.*, 13, 1953, p. 246.

(6) L. PICHAT et J. CLÉMENT, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(7) H. SCHMIDT, *Chem. Z.*, 81, 1957, p. 603.

(8) O. CHALVET, Communication personnelle.

(9) O. CHALVET, R. DAUDEL et C. MOSER, *Cancer Res.*, 18, 1958, p. 1033.

(10) V. T. OLIVERIO et C. HEIDELBERGER, *Cancer Res.*, 18, 1958, p. 1094.

(11) O. CHALVET et C. MOSER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1825.

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendans les séances d'aout 1960.

(*Suite.*)

Erläuterungen zur geologischen Karte von Niedersachsen 1 : 25 000. *Blatt Hannover* Nr. 3 624, von Curt Dietz, mit *einem bodenkundlichen Beitrag*, von Wilhelm Hollstein, mit *Beiträgen über die Baustoffe*, von Armin Graupner und den *Baugrund*, von Armin Graupner, Ernst Habetha. Hannover, Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, 1959; 1 fasc. 24 cm et 1 carte 73 × 67 cm.

Les Fongicides, par Jean Lhoste. Paris, Office de la recherche scientifique et technique Outre-mer, 1960; 1 vol. 26,5 cm.

Recherches sur la constitution et la répartition du minerai de fer dans l'Aalénien de Lorraine, par Louis Bubenicek. Thèse, Nancy, 1960; 1 vol. 28 cm.

Les Oléagineux dans la zone franc, 15e année, no 5. Numéro spécial, mai 1960; 1 fasc. 27 cm.

Academia scientiarum polona. *Acta medica polona. Litterae facultatis scientiarum medicarum.* Vol. I, fasc. 1-2, 1960, Varsovie; 1 fasc. 24 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. Section sibérienne. *Sibirskiï matematischeskii Journal*, t. I, no 1. Moscou, 1960; 1 fasc. 26 cm.

Id. *Journal strukturnoï khimii*, t. I, no 1. Moscou, 1960; 1 fasc. 26 cm.

United arab republic science council. *Survey of the main trends of scientific research and the dissemination of scientific knowledge in U. A. R.* Report presented to the economic and social council of the United Nations (Thirtieth session, July 1960). Cairo, S. O. P. Press, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Comisia de automatizări. Institutul de matematici. *Monografii asupra teoriei algebrice a mecanismelor automate. Functionarea în mai multi timpi a schemelor cu relee ideale*, de Gr. C. Moisil. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 fasc. 30 cm.

Biblioteca stiintelor tehnice. IV. *Automatica si telemecanica sistemelor energetice*, de C. I. Penescu. Vol. II. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

Acustica în constructii. Măsuratori acustice în constructii, de M. Grumăzescu, *Elemente de proiectare acustică în constructii*, de N. Wegener. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 2 fasc. 24 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 29 AOUT 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CANCÉROLOGIE. — *Effet de l'irradiation X du foie du Rat sur la production de l'hépatome par intoxication au para-diméthylamino-azobenzène.* Note de M. **Antoine Lacassagne**, Mme **Lucienne Hurst** et M. **Albert-Jean Rosenberg**.

Il est surprenant que ce procédé d'investigation, pour l'étude d'un problème complexe abondamment fouillé de tant d'autres manières, ait été si peu utilisé. Les résultats obtenus par les quelques auteurs qui s'en sont servis, en irradiant les animaux *in toto*, ont d'ailleurs été contradictoires. Hoch-Ligeti ([1]) utilisait comparativement des rayons X mous et des rayons durs, à dose fractionnée (10 rads par séance, au total 310 rads en 31 irradiations et 76 semaines); elle trouva un retard important et même un empêchement de la cancérisation dans le cas des rayons mous, un léger retard dans celui des rayons pénétrants. Williams, Young et Moore ([2]) pratiquèrent eux aussi des irradiations générales; leurs rats, préalablement soumis depuis 24 semaines à l'administration de diméthyl-aminoazobenzène, reçurent des doses totales de 1 800 ou 3 600 r, par trois fractions hebdomadaires de 200 r pendant trois à six semaines : il en résulta une augmentation de l'incidence des tumeurs. Enfin, plus récemment, Kato et ses collaborateurs ([3]) ont publié que le pourcentage des hépatomes avait été augmenté chez des rats qui, ayant survécu à une seule exposition de 560-650 r (létale à 50-70 %), absorbèrent du jaune de beurre pendant 90 jours à partir du 61e après l'irradiation.

A priori, chacune de ces deux conclusions opposées est raisonnablement admissible : effet inhibiteur par ralentissement des phénomènes de réparation qui précèdent la cancérisation; effet accélérateur par action cocarcinogène.

Nous nous sommes proposé d'étudier les modifications apportées par l'irradiation du foie aux changements morphologiques, provoqués par

l'intoxication chronique au jaune de beurre. Pour cela, nous avons choisi de ne faire porter l'irradiation locale, à dose unique et forte, que sur une moitié du foie. L'administration du toxique n'était commencée qu'après le rétablissement complet des animaux (entre 4 et 7 semaines). Chacun de ceux-ci devenait ainsi son propre témoin.

Mode expérimental. — Le matériel jusqu'ici recueilli appartient à plusieurs lots d'animaux différemment traités : *a.* sept rats, dont la moitié droite du foie fut irradiée (deux à la dose de 500 r, cinq à 1 500 r), afin de reconnaître les conséquences éventuelles lointaines de ce seul traitement; ils étaient nourris avec un régime complet; *b.* douze rats, irradiés dans les mêmes conditions que les précédents (cinq à 500 r et sept à 1 500 r), soumis ultérieurement au régime carencé, additionné de jaune de beurre (0,6 g/kg), que nous utilisons depuis longtemps dans nos expériences ([4]); *c.* deux rats, irradiés à 1 500 r, dont la nourriture contenait, outre le jaune de beurre, de la réserpine à raison de 8 mg/kg ([5]).

L'irradiation était pratiquée dans les conditions suivantes. Les animaux, anesthésiés au rectanol, étaient fixés sur une planchette, étendus sur le dos. On localisait, sur la face ventrale, un champ triangulaire, d'environ 6 cm^2, qui avait été soigneusement étudié antérieurement sur de nombreux cadavres et sur quelques rats anesthésiés : le côté inférieur du triangle suivait la ligne oblique du rebord costal droit; son côté externe remontait le long du bord latéral droit de l'animal; son côté supérieur, perpendiculaire à l'axe du corps, rejoignait la ligne médiane, à 3-4 mm au-dessus de l'appendice xyphoïde. Dans ces conditions, la totalité du lobe droit et environ la moitié du lobe bifide étaient exposés au rayonnement; la moitié gauche de celui-ci et le lobe gauche étaient protégés (ainsi que le reste du corps) par un dispositif de lames de plomb. Les conditions de l'irradiation étaient les suivantes : 250 kV; 12 mA; filtration 0,3 mn Cu + 2 mm Al; distance anticathode-peau, 29 cm; débit, 200 r/mn. Tous les rats étaient des mâles Wistar, choisis particulièrement robustes, pesant en moyenne 400 g.

Résultats. — *a. Irradiation seule.* — Les survies ont été de 111, 140, 149, 186, 215, 217 et 277 jours après l'irradiation. A l'examen macroscopique du foie, on ne pouvait reconnaître de différence entre les moitiés de l'organe, dont tous les lobes avaient un aspect normal; chez un seul animal (survie 186 jours après 1 500 r), on a noté l'apparence d'une légère atrophie du lobe droit et d'hypertrophie du gauche. L'examen microscopique n'a pas permis non plus de constater l'existence de modifications importantes du parenchyme hépatique, en conformité avec la notion anciennement connue de la grande radiorésistance relative du foie.

b. Irradiation suivie d'administration de p-diméthylaminoazobenzène. — Quelques animaux furent sacrifiés précocement; si bien que les survies (calculées ici à partir du début du traitement par l'azoïque) ont été, dans

cette série de : 18, 27, 38, 60, 63, 92, 143, 146, 166, 172, 177 et 220 jours. Macroscopiquement, les foies des trois premiers rats présentaient un aspect normal, et rien ne distinguait la partie irradiée; de même, on ne trouve pas d'inégalité caractéristique à l'examen des coupes histologiques. Il n'en fut plus de même à partir de 60 jours. A l'œil nu, on distinguait une ligne de démarcation nette entre les deux zones, l'irradiée étant de coloration plus pâle. A 92 et 143 jours, la différence était encore plus frappante, à cause de l'atrophie apparente (ou de la moindre hypertrophie) des segments irradiés; cependant, toute la surface du foie était couverte de petites saillies lenticulaires de 2 à 5 mm de diamètre. Par la suite, certains de ces nodules, plus volumineux, avaient pris l'aspect tumoral; constamment ils étaient moins nombreux et plus petits dans la zone irradiée. L'examen histologique des fragments prélevés du côté droit confirme un retard des altérations habituellement produites par l'intoxication.

Un premier carcinome au début se trouve dans un lobe non irradié du foie de 146 jours; des hépatomes bien développés occupent également des lobes non irradiés chez les animaux de 172, 177 et 220 jours. Les lésions des lobes irradiés de ces quatre rats sont relativement peu avancées; dans un fragment seulement, provenant d'un lobe irradié depuis 172 jours, existe un carcinome au début.

c. Irradiation suivie d'administration de jaune de beurre et de réserpine. — Les deux rats, soumis à une irradiation locale de 1 500 r, ont été sacrifiés 112 et 165 jours après l'institution de ce régime mixte. A l'inverse de ce qui avait été constaté dans le lot précédent d'animaux, les lésions apparurent équivalentes sur l'ensemble du foie; et même, un peu plus avancées du côté irradié. En effet, les coupes histologiques montrent des adénomes canaliculaires plus volumineux et plus différenciés dans les lobes droits à 112 jours, et un hépatome à 165 jours, également dans un lobe irradié.

Conclusion. — Dans les conditions expérimentales énoncées, les rayons X, administrés localement sur le foie, ont retardé la marche du processus de cancérisation provoqué dans cet organe par l'administration continue de *p*-diméthylaminoazobenzène, à l'exception des animaux ayant reçu de la réserpine ([5]). A l'occasion de sacrifices récents, certains examens biochimiques comparatifs ont été entrepris.

([1]) C. Hoch-Ligeti, *Brit. J. Cancer*, 3, 1949, p. 562.
([2]) G. Z. Williams, N. F. Young et J. P. Moore, *Cancer Res.*, 11, 1951, p. 289.
([3]) T. Kato, T. Watanabe, H. Kawasaki, T. Sugikoto, H. Ibata, S. Hirooka, T. Miyajii et K. Kawai, *Gann*, suppl. 49, 1959, p. 168.
([4]) L. Corre, P. L. Mariani et R. Reverdin, *Bull. Assoc. franç. Cancer*, 38, 1951, p. 144.
([5]) A. Lacassagne, L. Hurst et A. J. Rosenberg, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 903.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Mise en vitesse et amortissement d'un volume cylindrique de liquide conducteur en rotation dans un champ magnétique.* Note (*) de MM. **René Causse** et **Yves Poirier**, transmise par M. Charles Camichel.

Étude théorique de la mise en vitesse et de l'amortissement d'un volume cylindrique occupé par un liquide conducteur et soumis à un champ magnétique normal à l'axe de rotation. Paramètres fondamentaux. Courbes théoriques pour quelques valeurs de ces paramètres.

Soit un tube cylindrique de rayon intérieur R rempli d'un liquide conducteur et soumis à un champ magnétique H central, d'intensité constante (cas hypothétique). Ce tube est supposé infiniment long dans la direction de son axe Oz, de sorte que la vitesse $\vec{V}$ en un point M du liquide ne dépend pas de la cote de ce point.

Mise en vitesse. — A un instant donné, pris pour origine des temps, le cylindre est brusquement entraîné à une vitesse angulaire constante ω_0. Soient ω la vitesse angulaire du liquide au point M, u et v les composantes de $\vec{V}$ sur les axes Ox et Oy, p et $\vec{j}$ la pression et la densité de courant électrique au même point.

Supposant que le champ magnétique n'est pas perturbé par les courants induits, l'équation fondamentale du mouvement s'écrit

$$(1) \qquad \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \frac{1}{2}\overrightarrow{\text{grad}}\, V^2 - \vec{V} \wedge \overrightarrow{\text{rot}}\, \vec{V} = -\frac{1}{\rho}\overrightarrow{\text{grad}}\, p + \nu\, \overrightarrow{\Delta V} + \frac{\sigma\mu^2}{\rho}\vec{V} \wedge \vec{H} \wedge \vec{H},$$

σ, μ, ν et ρ désignant respectivement la conductivité électrique, la perméabilité magnétique, la viscosité cinématique et la masse volumique du liquide.

L'équation de continuité permet d'affirmer qu'il existe une fonction $\psi(r, t)$ telle que

$$u = -\frac{\partial \psi}{\partial y}, \qquad v = \frac{\partial \psi}{\partial x}.$$

Introduisant le tourbillon $\zeta = \Delta\psi$, l'équation (1) donne

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = \nu\, \Delta\zeta - \frac{\sigma\mu^2 H^2}{\rho}\zeta.$$

Posant $P^2 = \sigma\mu^2 H^2/\eta$ (η étant la viscosité absolue), puis $\tau = \nu P^2 t$ et effectuant le changement de variable $\alpha = iPr$, il vient

$$(2) \qquad \Delta\zeta + \zeta = -\frac{\partial \zeta}{\partial \tau}.$$

Pour résoudre cette équation, il est commode d'utiliser le calcul symbolique (transformation de Carson). L'image $\Phi(q, \alpha)$ de la fonction $\zeta(\tau, \alpha)$ est alors définie par

$$\Phi(q, \alpha) = q\int_0^\infty e^{-q\tau}\zeta(\tau, \alpha)\,d\tau.$$

Dans ces conditions, l'équation (2) peut être remplacée par l'équation symbolique

$$\Delta\Phi + (q+1)\Phi = 0.$$

Effectuant le changement de variable $\beta = \sqrt{q+1}\,\alpha$, on obtient une équation de Bessel d'ordre 0 dont la solution générale peut s'écrire

$$\Phi = A\,J_0(\beta) + B\,N_0(\beta),$$

J_0 et N_0 étant les fonctions de Bessel de première et de seconde espèce d'ordre 0.

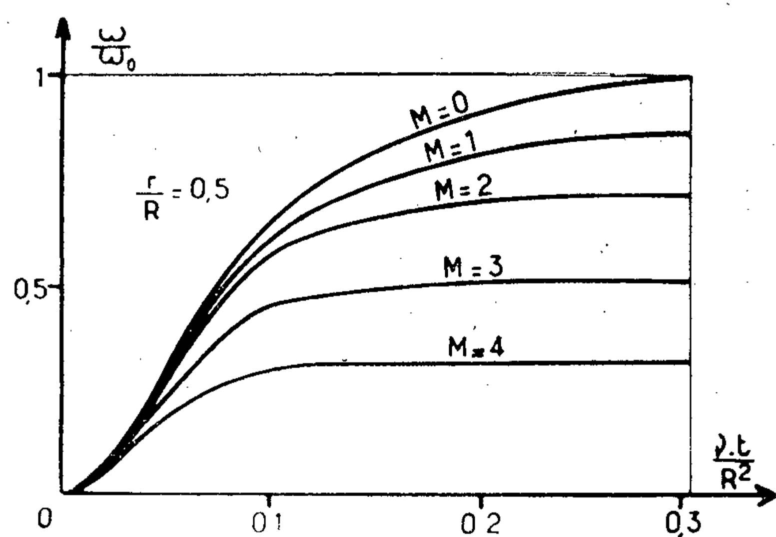


Fig. 1.

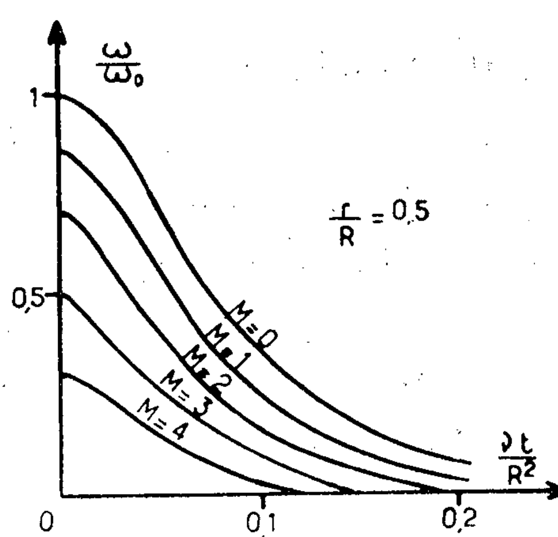


Fig. 2.

Pour obtenir une solution qui donne à la vitesse sur l'axe une valeur non infinie, il faut prendre B égal à 0, ce qui donne

$$\Phi = A\,J_0(iP\sqrt{q+1}\,r).$$

Soient maintenant Λ l'image de ω et Π l'image de ψ. Compte tenu de la condition aux limites $\Lambda = \omega_0$ pour $r = R$, on trouve, tous calculs faits,

$$\Lambda = \omega_0\frac{R}{r}\frac{J_1(iP\sqrt{q+1}\,r)}{J_1(iP\sqrt{q+1}\,R)}.$$

Revenant à la fonction réelle ω, l'équation générale du mouvement exprimée en fonction de t s'écrit

$$(3)\qquad \frac{\omega}{\omega_0} = \frac{R}{r}\frac{I_1\left(M\frac{r}{R}\right)}{I_1(M)} + 2\frac{R}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\alpha_n}{M^2+\alpha_n^2}\frac{J_1\left(\alpha_n\frac{r}{R}\right)}{J_0(\alpha_n)}e^{-(M^2+\alpha_n^2)\frac{\nu t}{R^2}},$$

avec

$$i\,I_1(\delta) = J_1(i\delta) \qquad \text{et} \qquad M = PR = \mu HR\left(\frac{\sigma}{\eta}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Les α_n désignent ici les zéros de la fonction de Bessel du premier ordre J_1.

Le premier terme du second membre de (3) correspond au régime permanent et le second au régime transitoire.

Amortissement. — A un instant t_1 le cylindre est brusquement arrêté. L'équation différentielle du mouvement est ici de la même forme que celle qui traduit la mise en vitesse, mais la solution doit satisfaire à des conditions initiales et aux limites différentes. Cette équation étant linéaire par rapport à la fonction et à ses dérivées, la solution s'obtiendra ici en retranchant de (3) une expression analogue à cette dernière, dans laquelle t est remplacée par $t - t_1$.

Dans le cas particulier où le mouvement liquide a atteint le régime permanent lors de l'arrêt brusque du cylindre, la solution est

$$\frac{\omega}{\omega_0} = -2\frac{R}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\alpha_n}{M^2+\alpha_n^2}\,\frac{J_1\left(\alpha_n\frac{r}{R}\right)}{J_0(\alpha_n)}\,e^{-(M^2+\alpha_n^2)\frac{\nu t}{R^2}}$$

dans laquelle l'instant initial ($t = 0$) correspond ici à l'arrêt du cylindre.

Conclusions. — On retrouve bien ici les deux paramètres fondamentaux : le nombre de Hartmann $M = \mu HR(\sigma/\eta)^{1/2}$ et le nombre $\nu t/R^2$.

Les courbes jointes représentent la mise en vitesse et l'amortissement pour r/R égal à 0,5. Elles mettent en évidence l'effet de freinage du champ magnétique. On voit que le régime permanent s'établit d'autant plus vite que M est plus élevé.

(*) Séance du 1er août 1960.

(*Laboratoire de Physique Industrielle, Faculté des Sciences d'Alger.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les relations de la théorie de la diffusion avec la mécanique quantique non relativiste.* Note (*) de M. **Jean-Claude Aron**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Différents travaux, notamment ceux de M. Fenyes ([1]) et Regnier ([2]) ont mis en relief les analogies que présentent les formules du mouvement brownien avec celles de la Mécanique quantique.

Considérons l'équation de la diffusion

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{1}^{i=3} \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\rho u_i - \frac{k}{2}\frac{\partial \rho}{\partial x_i}\right) = 0, \tag{1}$$

avec ρ = densité de probabilité,

$$u_i = \lim_{t' \to t} \frac{1}{t'-t} \int (x'_i - x_i)\, \mathrm{P}(\vec{x}t, \vec{x}'t')\, d\vec{x}' \qquad (\mathrm{P} = \text{probabilité de transition}), \tag{2}$$

$$k\,\delta_{ij} = \lim_{t' \to t} \frac{1}{t'-t} \int (x'_i - x_i)(x'_j - x_j)\, \mathrm{P}(\vec{x}t, \vec{x}'t')\, d\vec{x}', \tag{3}$$

$$\int \mathrm{P}(\vec{x}t, \vec{x}'t')\, d\vec{x}' = 1. \tag{4}$$

(Les intégrales sont étendues à tout l'espace.)

M. Fenyes ([1]) a posé

$$k = \frac{\hbar}{m_0} \tag{5}$$

et montré que si l'on définit une vitesse

$$\vec{v} = \vec{u} - \frac{\hbar}{2m_0}\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\log\rho, \tag{6}$$

l'équation (1) peut être assimilée à l'équation de continuité de la mécanique quantique.

2. Poursuivons dans cette voie et calculons $(1/2)\, m_0 v^2$. On obtient

$$\frac{1}{2} m_0 v^2 = \frac{1}{2} m_0 \left[u^2 - \frac{\hbar}{\rho m_0} u_i \frac{\partial \rho}{\partial x_i} + \frac{\hbar^2}{4 m_0^2 \rho^2} \sum \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_i}\right)^2 \right], \tag{7}$$

d'où, par (1) et après simplification,

$$\frac{1}{2} m_0 v^2 = \frac{1}{2} m_0 u^2 + \frac{\hbar}{2\rho}\left(\rho \,\mathrm{div}\,\vec{u} + \frac{\partial \rho}{\partial t}\right) - \frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{\Delta\sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}}, \tag{8}$$

or, en théorie quantique, l'énergie est

$$\mathrm{W} = \frac{1}{2} m_0 v^2 - \frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{\Delta\sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}}. \tag{9}$$

Si l'on forme le lagrangien $\mathcal{L} = m_0 v^2 - W$, on trouve par (8)

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m_0 u^2 + \frac{\hbar}{2\rho}\left(\rho \operatorname{div} \vec{u} + \frac{\partial \rho}{\partial t}\right) = \frac{1}{2} m_0 u^2 + \frac{\hbar}{2} \frac{\dot{\rho}}{\rho}, \tag{10}$$

$\dot{\rho}$ étant la dérivée locale (à x_j constants).

On peut donc exprimer le principe de Maupertuis sans faire intervenir un potentiel quantique, et en prenant, pour calculer l'intégrale d'action, la vitesse moyenne $\vec{u}$ des particules ou des éléments.

Pour expliquer le terme complémentaire, posons

$$\tau_0 = \frac{\hbar}{m_0 c^2} = \frac{\theta_0}{2\pi} \qquad (\theta_0 = \text{période de Compton}) \tag{11}$$

et appelons $\delta\rho$ la variation de la densité pendant la durée τ_0; on a au premier ordre

$$\dot{\rho} = \frac{\delta\rho}{\tau_0} = \frac{m_0 c^2 \delta\rho}{\hbar}.$$

Pour la densité $\rho\mathcal{L}$ de lagrangien, le terme complémentaire s'écrit $(1/2)\, m_0 c^2 \delta\rho$; c'est l'augmentation moyenne (au premier ordre), de la densité d'énergie pendant le temps τ_0.

3. Pour chercher la signification de τ_0, observons que les formules (2) à (4) définissent un état où le nombre de chocs par unité de temps est infini. Cette approximation exige que l'unité de temps soit grande par rapport à l'intervalle moyen entre les chocs; autrement dit, les formules comportent un seuil d'application.

Supposons d'abord nul le déplacement d'ensemble $\vec{u}$. La distance du point M (défini par $\vec{x}$) à sa position initiale, pourra être mesurée conventionnellement par la moyenne quadratique $\sqrt{k(t' - t)}$; la vitesse moyenne de la sphère de diffusion entre les instants t et t' est

$$W = \sqrt{\frac{k}{t' - t}} \tag{12}$$

Pour $t' - t \to 0$, W est infini; si W_0 est la vitesse des éléments en propagation libre, les formules ci-dessus ne seront pas applicables pendant le temps où W sera d'ordre de grandeur supérieur à W_0.

Supposons que W_0 soit la vitesse de la lumière c; cette hypothèse est naturelle, car si l'on imagine le « vide » occupé aussi par des éléments chaotiques, leur vitesse moyenne doit être nulle dans tous les systèmes, ce qui exige qu'ils aient la vitesse c.

Ceci admis, le temps nécessaire pour que W devienne égal à $W_0 = c$ est précisément, par (12)

$$\tau_0 = \frac{\hbar}{m_0 c^2}$$

et τ_0 pourra être considéré conventionnellement comme la durée du parcours libre. Si l_0 est le rayon de la sphère de diffusion au temps $t + \tau_0$, on aura

$$l_0 = c\tau_0 = \frac{\hbar}{m_0 c} = \frac{\lambda_0}{2\pi} \qquad (\lambda_0 = \text{longueur d'onde de Compton})$$

et l_0 sera une représentation de la longueur de parcours libre.

Si l'on cesse de supposer $\vec{u} = 0$, il suffit de remarquer que le mouvement moyen défini par $\vec{u}$ est proportionnel à $t' - t$, tandis que la diffusion est proportionnelle à $\sqrt{t' - t}$; il en résulte que le déplacement moyen pendant la durée τ_0 est négligeable devant la diffusion, dans le cas où τ_0 peut être considéré comme infiniment petit; nous proposerons dans une prochaine Note de considérer que ce cas constitue l'approximation non relativiste.

4. Nous avons donc obtenu les résultats suivants :

1° Les lois du mouvement s'écrivent en remplaçant la notion de l'événement instantané par celle de l'événement s'étendant sur la durée τ_0;

2° Le principe de Maupertuis est la loi de base qui s'exprime au moyen de la grandeur de base $\vec{u}$; l'énergie W se déduit de $\mathcal{L}$ comme grandeur dérivée;

3° Le potentiel quantique est un pseudo-potentiel, traduisant les effets de la diffusion quand on calcule W à partir de $\mathcal{L}$.

Notons que le champ $\vec{u}$ n'étant pas conservatif, ne définit pas de ligne de courant; par ailleurs, $\vec{u}$ n'étant pas le vecteur dérivé de $\vec{X}$, il faut réintroduire $\vec{V}$ dans $\mathcal{L}$ pour écrire à partir de $\mathcal{L}$ les équations de Lagrange et d'Hamilton.

On déduit de (9) l'équation de Schrödinger en écrivant que pour une onde monochromatique ψ

$$\frac{\Delta\psi}{\psi} = \frac{\Delta\sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}} - \frac{m_0 v^2}{\hbar^2} = -\frac{2 m_0 W}{\hbar^2}. \tag{13}$$

(*) Séance du 17 août 1960.

(1) FENYÈS, *Z. Physik*, 132, 1952, p. 80.

(2) RÉGNIER, *Thèse*, 1955; *Ann. Inst. H. Poincaré*, 16, fasc. II, 1959.

MAGNÉTISME. — *Ferromagnétisme d'un réseau magnétique désordonné à basse température*. Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les théories du ferromagnétisme basées sur le modèle de Heisenberg se heurtent dans l'interprétation des propriétés magnétiques des métaux à de nombreuses difficultés. Ces théories n'expliquent pas pourquoi l'aimantation de saturation par atome magnétique à 0° K est en général égale à un nombre fractionnaire de magnétons de Bohr. Elles ne donnent pas correctement la variation de la température de Curie en fonction de la concentration d'impuretés contenues dans le métal. Elles ne rendent compte que de façon imparfaite de la cinétique des fluctuations d'aimantation au voisinage du point de Curie, comme l'ont montré les expériences de diffusion magnétique critique des neutrons. Toutes ces difficultés proviennent essentiellement de ce que le modèle de Heisenberg suppose les porteurs du magnétisme fixes dans le cristal, liés aux ions métalliques et répartis aux sommets d'un réseau régulier. En réalité, ces porteurs sautent d'un atome à l'autre en un temps $\tau_c < 10^{-12}$ s, ils ne forment donc ni un réseau régulier, ni un réseau fixe. Nous exposons ici une tentative de substituer au modèle de Heisenberg un modèle plus général tenant compte des mouvements désordonnés des porteurs du magnétisme.

1. Considérons un réseau cristallin régulier comportant N sites (atomes magnétiques). Notre modèle repose alors sur les hypothèses suivantes :

A. Les porteurs du magnétisme, au nombre de cN, sautent d'un site à l'autre en un temps moyen τ_c.

B. Lors des sauts, le spin du porteur conserve une orientation fixe.

C. Le nombre c de porteurs (électrons) par atome magnétique sera choisi égal à celui qui résulte de la détermination de l'aimantation de saturation à 0° K.

On pourrait chercher à justifier C en arguant du fait que les électrons magnétiques non considérés comme porteurs se trouvent répartis en nombre égal dans des bandes spin + et spin — et ne contribuent pas au ferromagnétisme. Quoi qu'il en soit, le modèle ainsi défini doit être considéré comme une tentative inspirée des réalités expérimentales et permettant d'effectuer des calculs, il n'a pas la prétention d'être déduit *a priori* des premiers principes.

L'hamiltonien $\mathcal{H}$ qui résulte de notre modèle s'écrit

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\mathcal{R}(t)) = -g\beta \mathrm{H}\sum_l \mathrm{S}_{lz} - \sum_{l<m} 2\mathrm{J}(r_{lm}(t))\,\vec{\mathrm{S}}_l\vec{\mathrm{S}}_m, \tag{1}$$

$\vec{r}_l(t)$ = rayon vecteur du spin (porteur) $\vec{\mathrm{S}}_l$ à l'instant t ($l = 1, 2, \ldots, c$N);

$$r_{lm}(t) = |\vec{r}_l(t) - \vec{r}_m(t)|.$$

Les $r_{lm}(t)$ sont des fonctions aléatoires dont le temps de corrélation est τ_c. $J(r_{lm})$ est l'intégrale d'échange entre les porteurs S_l et S_m.

2. Il s'agit de déterminer les valeurs $G_\alpha(T)$, $G_\beta(T)$, ... des différentes grandeurs thermodynamiques G_α, G_β, ... (aimantation, chaleur spécifique, etc.) du système (1) lorsque celui-ci est en équilibre thermodynamique à la température T. A chaque instant t, les porteurs forment un certain réseau désordonné (configuration) $\mathcal{R}(t)$. Soit $G_{\alpha 0}(\mathcal{R}, T)$ la valeur que prendrait G_α si le système (1), en équilibre à la température T, était figé en $\mathcal{R}$. Soit $G_\alpha(t, T)$ la valeur « instantanée » (c'est-à-dire prise sur un intervalle de l'ordre de τ_c centré autour de l'instant t) de G_α relative à (1). $G_\alpha(t, T)$ obéit à une équation macroscopique du type

$$\frac{dG_\alpha(t, T)}{dt} = -\sum_\beta a_{\alpha\beta}\frac{G_\beta(t, T) - G_{\beta 0}(\mathcal{R}(t), T)}{T_{1\beta}(\mathcal{R}(t), T)}, \tag{2}$$

H étant supposé négligeable. En effet, $G_{\alpha 0}(\mathcal{R}(t), T)$, $G_{\beta 0}(\mathcal{R}(t), T)$, ... sont des fonctions très lentement variables de t [puisque pour l'immense majorité des configurations $\mathcal{R}$ possibles, on aura $G_{\alpha 0}(\mathcal{R}, T) \approx \langle G_{\alpha 0}(T) \rangle$, où $\langle G_{\alpha 0}(T) \rangle$ est défini par (5)]. $T_{1\beta}$ est le temps de relaxation de G_β, il est de l'ordre des temps de relaxation observés en résonance ferromagnétique (soit $T_{1\beta} \gg \tau_c$). La mesure de G_α fournit

$$G_\alpha(T) = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau G_\alpha(t, T)\, dt, \tag{3}$$

où $\tau \gg \tau_c$ est le temps nécessaire à la mesure. (2) entraîne

$$G_\alpha(T) \approx \frac{1}{\tau}\int_0^\tau G_{\alpha 0}(\mathcal{R}(t), T)\, dt, \tag{4}$$

$$= \int G_{\alpha 0}(\mathcal{R}, T) f(\mathcal{R})\, d\mathcal{R} = \langle G_{\alpha 0}(T) \rangle, \tag{5}$$

$f(\mathcal{R})$ est la probabilité que les porteurs forment la configuration $\mathcal{R}$. Pour passer de (4) à (5), nous avons admis l'ergodicité des sauts des porteurs, c'est-à-dire que toute configuration $\mathcal{R}$ théoriquement possible se réalise effectivement avec sa probabilité $f(\mathcal{R})$ dans le temps τ. Le logarithme de la fonction de partition du système (1) est donc :

$$\langle \log Q(T) \rangle = \int \log \operatorname{Trace} e^{-\frac{\mathcal{H}(\mathcal{R})}{kT}} f(\mathcal{R})\, d\mathcal{R}. \tag{6}$$

3. Nous nous limiterons ici au cas où $c < 1$. Dans un travail précédent [1] que nous désignerons dans la suite par I, nous avons calculé $\langle \log Q \rangle$ aux basses températures avec les hypothèses suivantes :

a. Chaque site ne peut être occupé que par un seul porteur à la fois;

b. $f(\mathcal{R}) = \text{Cte}$. Toutes les configurations vérifiant *a* sont également probables.

Il résulte alors de I que toutes les grandeurs thermodynamiques de (1) se présentent sous forme de développements en série de puissances de $(1-c)\,c^{-2}$

$$G_\alpha(T) = g_\alpha^{(0)}(T) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1-c)^n}{c^{2n}} g_\alpha^{(n)}(T), \tag{7}$$

$g_\alpha^{(0)}(T)$ est la valeur fournie par la théorie classique des ondes de spin, mais avec des coefficients numériques modifiés. Le détail des calculs figure dans I. Aux très basses températures, $g_\alpha^{(n)}(T) \ll g_\alpha^{(0)}(T)$. Nous avons ainsi établi l'existence, au voisinage immédiat de l'état fondamental du système (1), d'excitations collectives du type « ondes de spin » pourvu que c ne soit pas trop petit. Il résulte de I que l'énergie des longues ondes de spin est sensiblement proportionnelle au carré de leur fréquence. Cependant, il faut noter que lorsque $f(\mathcal{R}) \approx$ Cte, la théorie classique des ondes de spin ne constitue qu'une première approximation des propriétés de (1), d'autant moins satisfaisante que c est plus petit. Il a été démontré qu'un réseau magnétique désordonné ne présente pas de ferromagnétisme lorsque $c < c_0(f(\mathcal{R}))$. Pour $f(\mathcal{R}) =$ Cte, c_0 est de l'ordre de 0,1 [2]. Il résulte donc de notre modèle qu'il ne doit pas exister de substances ferromagnétiques à 0° K pour lesquelles $c < c_0$, ce que confirme l'expérience [3].

(1) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3006.

(2) LAFORE et DE GENNES, Rapport n° 447 du C. E. A.

(3) Le ferromagnétique de c le plus faible cité par Bozorth est Mn_4N ($c = 0{,}24$).

(Laboratoire de Radioélectricité et Électronique, Faculté des Sciences de Paris.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Corrélations angulaires polarisées circulairement dans le cas de l'Europium* 152. Note (*) de MM. **Jean Berthier**, **Pierre Debrunner**, **Michel Lambert** et **Roland Lombard**, présentée par M. Louis de Broglie.

La non-conservation de la parité entraîne la polarisation longitudinale des électrons émis par un noyau dans une direction déterminée et donc si l'on repère dans une direction fixe l'électron et si un γ est émis ensuite, ce γ sera en général polarisé circulairement. Le degré de cette polarisation peut alors fournir des renseignements sur la nature de la désintégration β, sur les constantes de couplage et sur les éléments de matrice.

Ces indications se déduisent plus ou moins simplement de l'expérience selon qu'il s'agit de transitions permises ou interdites.

L'Europium 152 a l'avantage de présenter ces deux types de transition :

$$3^- \rightarrow 3^- \rightarrow 2^+, \qquad \Delta J = 0 \quad \text{non},$$

d'où transition permise avec un mélange Fermi et Gamow-Teller;

$$3^- \rightarrow 2^+ \rightarrow 0^+, \qquad \Delta J = 1 \quad \text{oui},$$

d'où transition interdite du premier ordre.

Notre dispositif expérimental est très semblable à celui qu'ont utilisé d'autres auteurs ([1]) : électro-aimant à symétrie cylindrique et diffusion vers l'avant, sens du champ magnétique changé toutes les 5 mn.

Un des premiers problèmes à résoudre est le calcul dans des conditions expérimentales données de l'efficacité de l'électro-aimant comme analyseur de la polarisation circulaire d'un faisceau de photons. Cette efficacité dépend d'un grand nombre de facteurs (énergie des γ primaires, angle solide dans lequel ils sont émis, dimensions du cylindre de fer diffuseur, distance entre la source et le détecteur γ). Pour la calculer, nous avons fait un certain nombre d'hypothèses dont nous donnerons le détail dans une autre publication. Signalons seulement ici que dans une direction ψ, nous définissons un rayon moyen de diffusion par une méthode d'approximations successives. Toutes les grandeurs nécessaires sont alors calculées comme si tous les γ, correspondant à la direction ψ, étaient diffusés à partir du point M (MH = rayon moyen de diffusion).

Résultats. — Pour éprouver notre appareil et nos hypothèses de calcul, nous avons mesuré l'anisotropie du Co^{60} et nous avons trouvé

$$A = -0{,}336 \pm 0{,}032,$$

résultat en accord avec la théorie et avec nos précédentes mesures ([2]) réalisées avec une électronique assez différente.

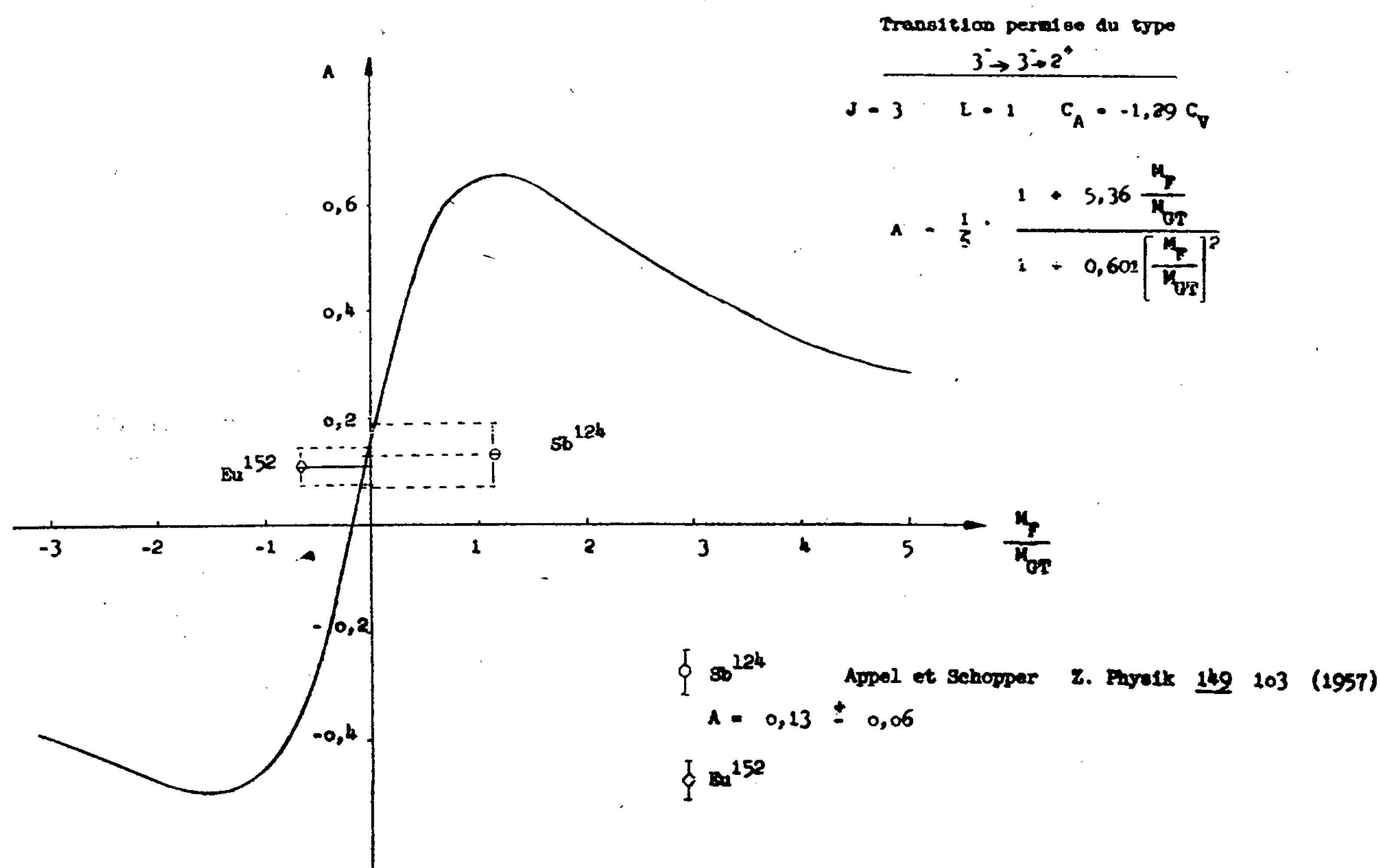
En ce qui concerne la transition permise de l'Eu^{152}, deux séries de mesures réalisées avec deux électro-aimants différents nous ont donné les résultats suivants :

$$A = 0,111 \pm 0,045,$$
$$A = 0,108 \pm 0,040,$$

d'où

$$A = 0,106 \pm 0,032.$$

Il serait sans doute intéressant de comparer notre résultat avec celui qu'ont trouvé Appel et Schopper (3) pour une transition très analogue de Sb^{124} ($3^- \rightarrow 3^- \rightarrow 2^+$; énergie maximale 615 keV).



De la valeur expérimentale de l'anisotropie A, nous allons pouvoir déduire celle du rapport des éléments de matrice y = NF/NGT. En effet, nous connaissons (4) l'expression théorique de A en fonction de y, pour une transition

$$3^- \rightarrow 3^- \rightarrow 2^+, \quad \text{avec} \quad J_1 = 3, \quad J_2 = 3, \quad L = J_3 - J_2 = 1.$$

Si, de plus, nous tenons compte que, d'après les dernières données,

$$C_A = -1,29\, C_V,$$

nous obtenons

$$A = \frac{1}{6}\,\frac{1 + 5,36\, y}{1 + 0,601\, y^2}.$$

La courbe de la figure 1 représente les variations de A en fonction de y. Si nous la coupons par une droite d'ordonnée A = 0,108 (valeur expéri-

mentale), nous trouvons deux valeurs de y :

$$y_1 = -0{,}060 \quad (-0{,}10 < y_1 < -0{,}002),$$
$$y_2 = 12{,}9 \quad (9{,}4 < y_2 < 20{,}5).$$

Si l'on admet la règle de sélection K ([5]) et si on la suppose responsable de la grande valeur du log ft et de la forte anisotropie $\beta\gamma$ de la transition interdite, on pourra penser que, par analogie avec ce qui a lieu pour cette transition ([6]), les éléments de matrice avec $\lambda = 1$ sont prédominants ($|y| < 1$).

(*) Séance du 17 août 1960.

([1]) H. SCHOPPER, *Nuclear Instr.*, 3, 1958, p. 158; R. M. STEFFEN, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 980.

([2]) P. DEBRUNNER et W. KÜNDIG, *Helv. Phys. Acta*, 30, 1957, p. 261.

([3]) H. APPEL et H. SCHOPPER, *Z. Physik*, 149, 1957, p. 103.

([4]) R. NATAF, *Comptes rendus du Congrès International de Physique Nucléaire*, Paris, 1959.

([5]) T. KOTANI, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 795.

([6]) J. W. SUNIER, P. DEBRUNNER et P. SCHERRER, *Nuclear Physics* (sous presse).

CHIMIE MINÉRALE. — *Composés mixtes* Mo^{VI}-Mo^{V} *en milieux de faible acidité*. Note (*) de Mme **Simone Ostrowetsky**, transmise par M. Georges Chaudron.

Dans les isopolyacides du type hexamolybdique, nous avons montré précédemment (1) qu'on peut substituer deux ou trois atomes Mo^{VI} par Mo^{V}. Nous décrivons ici l'ion résultant du remplacement de 4 Mo^{VI}, qui se forme en milieux d'acidité correspondant aux tampons acétiques.

En poursuivant l'étude des composés mixtes Mo^{VI}-Mo^{V} dans des milieux moins acides que les précédents, notamment dans des tampons acétiques, nous avons constaté la formation d'un nouveau composé brun, identifiable grâce à son spectre très différent de ceux des deux précédents, avec maximum vers 325 mμ.

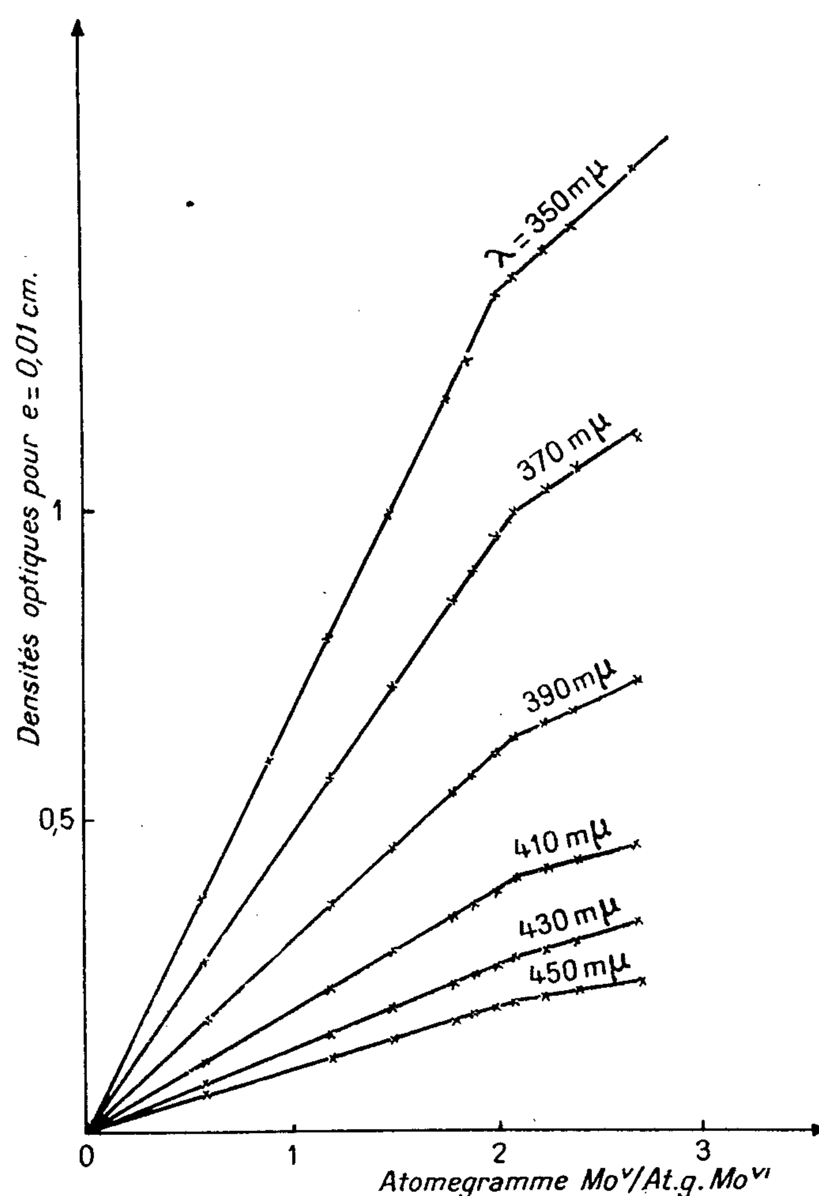


Fig. 1.

Les titrages de Mo^{VI} 0,02 M par Mo^{V} ont été effectués dans les mêmes conditions que précédemment, en milieux acide acétique 1 M-acétate de sodium 1 M, en diverses proportions pour faire varier le pH (se prémunir

contre l'oxydation par l'air). L'absorption est mesurée à diverses longueurs d'onde après 30 mn, en fonction de la proportion de Mo^V ajouté.

Les courbes présentent toutes une cassure (*fig.* 1) pour un rapport $Mo^V/Mo^{VI}=2/1$. La partie qui suit cette cassure n'est pas horizontale, car Mo^V en excès intervient dans la formation d'un complexe acétique (2) de Mo^V dont l'absorption n'est pas négligeable. Elle ne peut d'ailleurs être prolongée très loin, car ce complexe s'hydrolyse facilement et précipite.

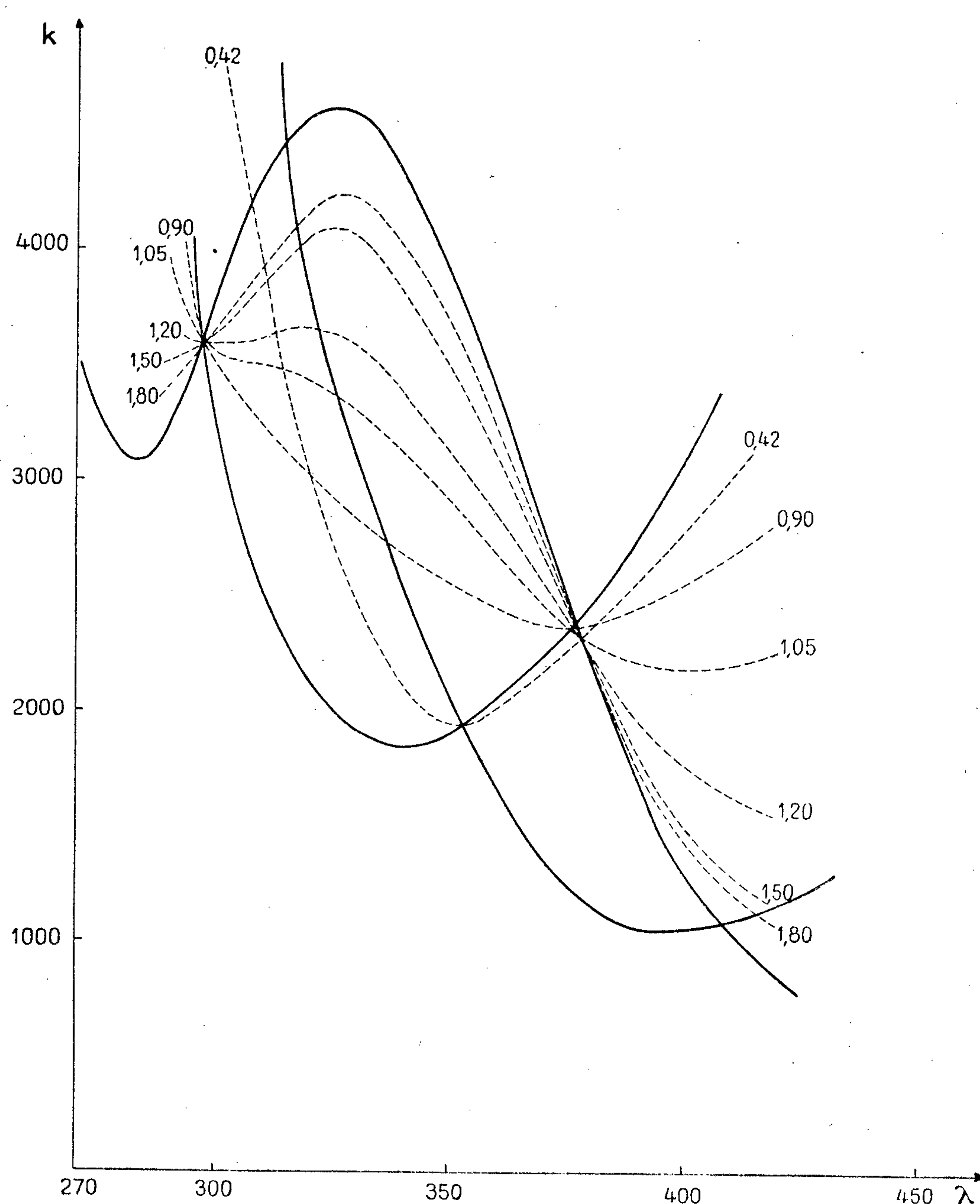
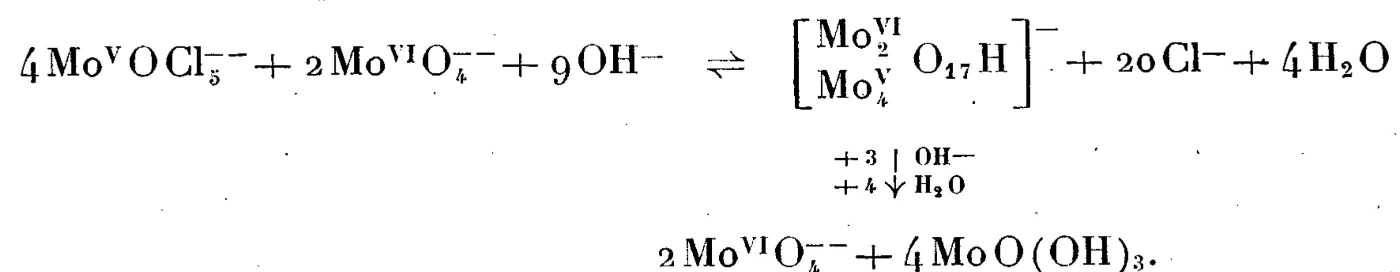


Fig. 2. — Spectres de solution pH 2,90 pour divers rapports M_V/M_{VI}.

Pour déterminer la valence de l'ion, on a titré par NaOH une solution correspondant aux proportions Mo^V/Mo^{VI} déterminées précédemment et constituée de molybdate $Mo^{VI}O_4Na_2$ et sel de Klason $Mo^VOCl_5(NH_4)_2$ (3), le pH de chaque point étant mesuré au bout de 20 h. Un premier point d'équivalence apparaît après addition de 2,25 NaOH par atome Mo^V; les additions plus poussées de réactif conduisent à un précipité de $MoO(OH)_3$,

puis à un deuxième point d'équivalence pour 3 NaOH, en accord avec la formation de l'ion $\left[\begin{matrix} Mo_2^{VI} \\ Mo_4^{V} \end{matrix} O_{17}\, H\right]^-$:



$$4\,Mo^{V}OCl_5^{--} + 2\,Mo^{VI}O_4^{--} + 9\,OH^- \rightleftharpoons \left[\begin{matrix} Mo_2^{VI} \\ Mo_4^{V} \end{matrix} O_{17}H\right]^- + 20\,Cl^- + 4\,H_2O$$

$$\begin{matrix} +3 \\ +4 \end{matrix} \Big\downarrow \begin{matrix} OH^- \\ H_2O \end{matrix}$$

$$2\,Mo^{VI}O_4^{--} + 4\,MoO(OH)_3.$$

Nous avons procédé à l'étude de la stabilité de cet anion ([4]) dans des tampons acétiques ou chloracétiques; on peut faire les constatations suivantes :

a. Aux $pH > 4,5$, $Mo\,O\,(OH)_3$ précipite, le complexe étant détruit, à moins qu'il ne soit stabilisé par un excès de molybdate. Dans ce dernier cas, les absorptions sont la somme de celles du complexe et des ions molybdiques en excès.

b. Pour $3 < pH < 4,5$, le complexe se forme quantitativement, si la concentration des réactifs est suffisante (de l'ordre de 0,01). Sinon, l'absorption du maximum diminue, en même temps que son abscisse (310 mμ), ce qui le rapproche du complexe acétique. C'est une preuve que la formation n'est plus quantitative, Mo^V non combiné se trouvant à l'état de complexe acétique.

c. A $pH < 3$, les composés à $Mo^V/Mo^{VI} = 1/2$ et 1 apparaissent, d'autant plus facilement que le pH est plus faible et le rapport Mo^V/Mo^{VI} plus faible.

Les mélanges les moins riches en Mo^V passent par le premier point isobestique correspondant aux composés 1/2 et 1 (360 mμ) tandis que tous les autres passent par les points d'abscisse 295 et 378 mμ qui appartiennent aux composés 1 et 2 purs, ce qui montre qu'il n'existe pas de composé intermédiaire entre ceux-ci (*fig.* 2).

On l'a vérifié également pour différents mélanges tampons de pH variant entre 2,6 et 3,25, en calculant comme précédemment les proportions de Mo^V à l'état de composé 1/2, 1 et 2, par mesure des absorptions des divers complexes à 750, 450 et 320 mμ. On retrouve de cette façon la totalité du Mo^V introduit.

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4168 et 251, 1960, p. 373.

(2) On s'est assuré par ailleurs qu'il ne perturbait pas la formation du composé étudié.

(3) Préparé selon J.-P. Simon et P. Souchay, *Bull. Soc. Chim. France*, 1956, p. 1402.

(4) Le sel d'ammonium solide a été décrit par W. F. Jakob et M. R. Reznar, *Chem. Listy*, 26, 1933, p. 461; *Coll. Trav. Chim. Tchécosl.*, 5, 1933, p. 95.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La bromo-2 cyclobutanone et sa régression en composés cyclopropaniques.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Conia** et **Jean-Louis Ripoll**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'action de réactifs basiques (NaOH, CO_3Na_2 et NH_4OH; NH_3 liquide; C_2H_5ONa) sur la bromo-2 cyclobutanone conduit, avec d'excellents rendements, aux dérivés correspondants de l'acide cyclopropanecarboxylique (sels-amide-ester). L'action de l'eau donne elle-même cet acide.

On sait que la plupart des régressions et extensions de cycles, dans lesquelles on passe des composés cyclobutaniques aux cyclopropaniques et inversement, mettent en jeu des réactions par carbocations ([1]).

D'autre part, il est bien connu que la déshalogénation des α-halogénocétones par les réactifs nucléophiles peut conduire à des composés différents : produit de substitution, de débromhydratation, de réduction, etc. et surtout à des acides, ou dérivés, nés d'une transposition intramoléculaire (Favorsky) [*voir*, par exemple, ([2])].

Cependant, chez les α-halogénocyclanones, de telles transpositions n'ont été signalées que pour les cyclohexanones et les cétones à plus grand cycle.

Nous rapportons ici quelques résultats concernant la *régression de cycle extrêmement facile, subie par la bromo-2 cyclobutanone, lorsqu'elle est mise en présence de certains réactifs nucléophiles et même en présence d'eau ; on est ainsi conduit aux dérivés correspondants de l'acide cyclopropane-carboxylique.*

Bromo-2 cyclobutanone. — A notre connaissance, seuls Ramirez et Bellet ([3]) décrivent cette cétone, qu'ils ont obtenue par action du brome sur la cyclobutanone; ils donnent simplement quelques constantes : $É_{14}$ 68-70°; n_D^{25} 1,5038; d_{25}^{25} 1,671; la 2.4-DNPH, F 127-128°, chez laquelle ils remarquent la faible mobilité du brome, et qu'ils ont pu transformer en bis-dinitro-2.4 phénylhydrazone de la cyclobutanedione-1.2.

Nous avons préparé la bromo-2 cyclobutanone de manière identique : dans une solution chloroformique (250 ml) de cyclobutanone (19 g) [obtenue par ozonisation du méthylènecyclobutane en présence de pyridine, selon ([4])], agitée à 35°, on ajoute peu à peu une solution de 43,5 g de brome dans 50 ml du même solvant (le démarrage est lent); après lavage à l'eau, puis à l'eau bicarbonatée, on décante la couche organique et rectifie; on obtient environ 31 g de cétone monobromée pure (Rdt 85 %), $É_{20}$ 79°, n_D^{23} 1,5040; $\lambda_{max}^{isooctane}$ 310 mμ (159); λ_{max}^{EtOH} 300 mμ (202); ν (C=O) 1795 cm^{-1}. [On sait que la cyclobutanone elle-même accuse : $\lambda_{max}^{cyclohexane}$ 273 mμ (16); 281 mμ (20); 290 mμ (18) et ν (C=O) 1775 cm^{-1} ([4]).]

Réactions avec régression de cycle. — A la température ordinaire, on transforme très facilement la bromo-2 cyclobutanone en acide cyclopropanecarboxylique, par action : de la soude éthanolique (introduction lente de la cétone bromée dans le réactif et abandon pendant une heure), ou du carbonate de sodium (agitation du mélange hétérogène : cétone bromée, eau saturée de carbonate, jusqu'à dissolution de celle-là) ou de l'ammoniaque (même mode opératoire). Dans ces exemples, on utilise au moins deux moles de réactif pour une mole de cétone bromée. L'acide cyclopropanecarboxylique est isolé par extraction à l'éther après acidification par l'eau chlorhydrique (il n'y a pratiquement pas formation de corps non acides). La couche éthérée est séchée et le solvant évaporé; les rendements en acide brut sont voisins de 90 %; dans la réaction avec CO_3Na_2, l'acide brut est presque pur : 2,5 g de bromocyclobutanone donnent 1,2 g d'*acide cyclopropanecarboxylique* ($C_4H_6O_2$). Ce dernier accuse les constantes ci-après : $É_{11}$ 82°; F 14-15°; n_D^{22} 1,4380; anilide, F 111°, tous nombres en accord avec ceux de la littérature ([5]).

De même, quelques heures d'ébullition du mélange hétérogène : cétone bromée, eau distillée (jusqu'à dissolution de celle-là) permettent d'isoler, après refroidissement, par extraction à l'éther, dessiccation et rectification, le même acide cyclopropanecarboxylique, avec un excellent rendement.

Par action de l'ammoniac liquide, la bromocyclobutanone conduit à la *cyclopropanecarboxamide* (C_4H_7ON). La cétone bromée (1 g) est introduite dans l'ammoniac (10 ml), puis on laisse celui-ci s'évaporer; le résidu est repris par du chloroforme bouillant (25 ml), le bromure d'ammonium, insoluble, est séparé et le solvant évaporé sous vide; on obtient 0,4 g d'amide brute, F 112° (Rdt 70 %) qui, recristallisée dans le chloroforme, fond bien à 123-125° (0,3 g), en accord avec ([5]); dans le spectre infrarouge on constate les bandes de la fonction amide primaire à 1 660 et 1 625 cm^{-1}.

Par action de l'éthylate de sodium en suspension dans l'éther anhydre, la bromocyclobutanone conduit au *cyclopropanecarboxylate d'éthyle* ($C_6H_{10}O_2$). On introduit la cétone bromée dans la suspension (en léger excès) et agite pendant 15 mn à la température ordinaire. Après neutralisation par l'eau chlorhydrique, on décante la phase éthérée qu'on sèche et rectifie. L'ester obtenu (1,03 g à partir de 2 g de cétone bromée, Rdt 67 %) a pour constantes : $É_{15}$ 45-46°; n_D^{29} 1,4163; ν (C=O) 1725 cm^{-1}, absence de bandes OH (vers 3 400 cm^{-1}) et de bandes C=C (vers 1650 cm^{-1}), constantes et spectre en accord avec ceux de la littérature ([6]).

Connaissant les échecs auxquels ont conduit les tentatives de régression de cycle à partir des halogéno-2 cyclopentanones ([7]), la signalisation d'un seul cas de transposition de Favorsky par action de CO_3K_2 sur une halogénocyclanone ([8]) et, d'une façon générale, l'obtention toujours partielle

d'une telle transposition dans les cas les plus favorables (²), on peut constater que la bromo-2 cyclobutanone se conduit dans ce domaine d'une manière très particulière.

L'excellence des rendements et la facilité de la réaction permettent d'envisager cette régression comme méthode de synthèse de composés cyclopropaniques peu accessibles autrement.

Une prochaine Note traitera de réactions de cette même cétone avec quelques réactifs nucléophiles, sans régression de cycle.

(*) Séance du 1er août 1960.

(1) J. D. ROBERTS et R. H. MAZUR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2509.

(2) R. JACQUIER, *Bull Soc. Chim.*, 17, 1950, p. D 35; B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1363; W. G. DAUBEN, C. F. HISKEY et M. A. MUHS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2082.

(3) F. RAMIREZ et R. T. BELLET, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 491.

(4) J. M. CONIA et P. LERIVEREND, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1078.

(5) M. J. SCHLATTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1733.

(6) A. F. FERRIS, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 780.

(7) A. FAVORSKY et V. BOSHOWSKY, *Bull. Soc. Chim.*, 36, 1924, p. 1733; A. MOUSSERON et R. JACQUIER, *Bull. Soc. Chim.*, (V), 16, 1949, p. 202.

(8) C. D. GUTSCHE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3513.

(Faculté des Sciences de Caen.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques esters et acides pinane-phosphoniques et phosphiniques.* Note (*) de MM. **Georges Quesnel**, **Marcel de Botton**, **Antoine Chambolle** et **Raymond Dulou**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les esters et acides phosphoreux et hypophosphoreux réagissent sur les α- et β-pinènes en donnant les esters et acides 2- et 10-pinane-phosphoniques et phosphiniques.

L'addition des phosphites dialcoyliques sur les doubles liaisons conjuguées avec certains groupements actifs permet de préparer avec de bons rendements des phosphonates (1). Lorsque le carbure oléfinique ne possède aucune autre fonction proche de la double liaison, cette réaction n'a lieu que lorsqu'elle est initiée par la décomposition d'un peroxyde ou éventuellement par des rayonnements ultraviolets. Les rendements sont en général faibles du fait des réactions secondaires de polymérisation du carbure éthylénique et de la télomérisation, le dérivé phosphoreux jouant le rôle de télogène (2). L'addition a lieu dans une direction contraire à la règle de Markownikoff et peut être comparée à une réaction du type Michaël, le dérivé phosphoreux étant le réactif nucléophile.

Nous avons utilisé cette réaction en vue d'obtenir des acides et des esters phosphoniques et phosphiniques terpéniques.

Dans une première série d'expériences nous avons fait réagir le phosphite diéthylique sur les α- et β-pinènes et sur le camphène. Ensuite, nous avons constaté que les acides phosphoreux et hypophosphoreux réagissent de la même façon sur le *l*.α-pinène.

Les produits à faire réagir sont dissous, soit dans l'alcool ou l'éther de pétrole quand le réactif nucléophile est l'ester phosphoreux, soit dans le dioxanne contenant 35 % d'eau quand ce réactif est l'acide phosphoreux ou hypophosphoreux. Dans toutes nos expériences, la quantité du dérivé phosphoreux était environ le double de celle du carbure éthylénique. Le catalyseur, peroxyde de benzoyle ou de cyclohexanone, est ajouté avant de porter la solution à l'ébullition à reflux. La progression des réactions est suivie par des mesures polarimétriques. Les esters sont isolés par distillation, les acides par dissolution sélective et salification-acidification fractionnées. L'identité des composés obtenus a été vérifiée par analyse élémentaire, calcul de la réfraction moléculaire (3) et de la masse moléculaire.

De ces expériences, il ressort que :

1° la quantité de catalyseur nécessaire pour que la réaction soit complète est de 20 % par rapport au carbure éthylénique;

2° la réaction est environ trois fois plus lente pour l'α-pinène que pour le β-pinène (15 h au lieu de 5 h à 78°);

3° dans les mêmes conditions, le camphène ne réagit pas;

4° les variations des rotations des mélanges réactionnels, observées au cours des différentes réactions, sont pratiquement proportionnelles aux temps. Dans le cas du *d*.α-pinène, les rotations des solutions, $(\alpha)_{578}$ (sous 10 cm), passent de + 5°,64 à + 12°,1, dans le cas du β-pinène, de — 2°,0 à — 9°,7;

5° le phosphonate primaire obtenu à partir du β-pinène est plus stable que les phosphonates secondaires obtenus à partir des α-pinènes;

6° les spectres dans l'infrarouge des phosphonates obtenus à partir des α- et β-pinènes, sont semblables, à l'exception d'une bande supplémentaire à 890 cm^{-1} dans ceux provenant des *l.* et *d*.α-pinènes; elle se trouve également dans le spectre de l'α.-pinène initial. Ces spectres ne nous permettent pas de préjuger de la possibilité d'une transposition interne du pont pendant la réaction, comme c'est le cas dans l'hydrochloruration des pinènes.

Les caractéristiques physiques des composés de départ étaient :

α-pinène dextrogyre (pinène d'Alep). É 154°; d_4^{20} 0,858; n_D^{20} 1,4659; $[\alpha]_{578}$ + 49°,9, $[\alpha]_{436}$ + 97°0, dispersion D_{578}^{436} 1,944.

α-pinène lévogyre (pinène de Bordeaux). $É_{13}$ 44°; d_4^{20} 0,858; n_D^{20} 1,4670; $[\alpha]_{578}$ — 40°,5, $[\alpha]_{436}$ — 78°,6, D_{578}^{436} 1,940.

β-pinène. $É_{13}$ 52°; d_4^{20} 0,868; n_D^{20} 1,4780; $[\alpha]_{578}$—22°,0, $[\alpha]_{436}$—22°,33, D_{578}^{436} 1,015.

Camphène. F 49°; $[\alpha]_{578}$ — 39°,0, $[\alpha]_{436}$—83°,9 (c = 10 %, $CHCl_3$); D_{578}^{436} 2,15.

Phosphite diéthylique. $É_{15}$ 80°; d_4^{20} 1,075; n_D^{20} 1,4080.

Acide phosphoreux. F 73°; c = 97 %.

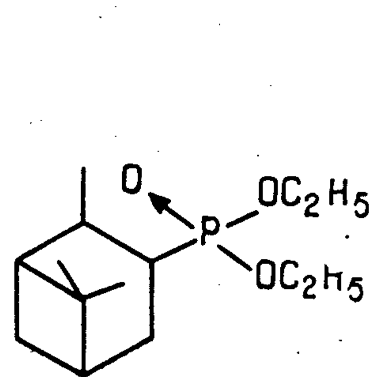
Acide hypophosphoreux, solution à 50 %.

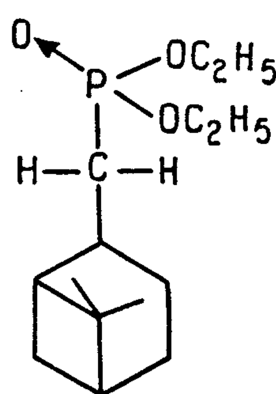
Par réaction de l'α-pinène dextrogyre sur le phosphite diéthylique, nous avons obtenu le *d*.2-pinane-phosphonate diéthylique avec un rendement de 42 %, ses constantes sont : $É_1$ 116-117°; $d_4^{22,5}$ 1,012; $n_D^{22,5}$ 1,4653; $[\alpha]_{578}$ + 75°,65, $[\alpha]_{546}$ + 86°,9, $[\alpha]_{436}$ + 156°,6, D_{578}^{436} 2,07.

Le *l*.2-pinane-phosphonate diéthylique est obtenu avec un rendement de 48 % : $É_1$ 117°; d_4^{23} 1,011; n_D^{23} 1,4595; $[\alpha]_{578}$— 68°,1, $[\alpha]_{546}$—78°,1, $[\alpha]_{436}$ — 140°,9, D_{578}^{436} 2,07.

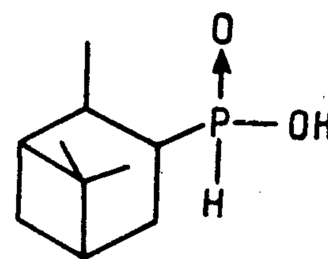
A partir du β-pinène, nous obtenons le *l*.10-pinane-phosphonate diéthylique. Rdt 55 %. $É_{17}$ 186°; d_4^{23} 1,032; n_D^{23} 1,4672; $[\alpha]_{578}$ — 48°,0, $[\alpha]_{546}$ — 54°,7, $[\alpha]_{436}$ — 95°,5, D_{578}^{436} 1,99.

Les formules présumées de ces composés sont :





2- et 10- pinane-phosphonates diéthyliques



acide 2-pinane phosphinique

L'acide *l*.2-pinane-phosphonique, qu'il provienne soit de la réaction de l'acide phosphoreux sur le *l*.α-pinène, soit de l'hydrolyse de l'ester correspondant, est une huile brunâtre. Dans les deux cas la masse moléculaire trouvée par acidimétrie correspond à celle calculée à 0,5 % près.

L'acide hypophosphoreux réagit sur le *l*.α-pinène en donnant avec un rendement de 15 % l'acide 2-pinane-phosphinique (ou acide 2-pinane phosphoneux); c'est une huile jaunâtre. d_4^{20} 1,030; n_D^{20} 1,4851; $[\alpha]_{578}$ — 84°,7, $[\alpha]_{546}$ — 97°,2, D_{578}^{546} 1,15. Sel de sodium : F 220° (dioxanne); soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, insoluble dans l'éther.

(*) Séance du 17 août 1960.

(1) N. Kreutzkamp, H. Schindler et M. Genser, *Angew. Chemie*, 70, 1958, p. 438; *Ber.*, 92, 1959, p. 1695; W. H. C. Rueggeberg, J. Chernak et I. M. Rose, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5336; G. Schwarzenbach, P. Ruchsthul et J. Zurc, *J. Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 455; A. N. Pudovik et coll., *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 73, 1950, p. 327 et 499; 80, 1951, p. 65; 83, 1952, p. 865; 85, 1952, p. 349; *Zhur Obshch. Khim.*, 22, 1952, p. 462, 467, 473, 1143, 1371, 2047 et 2052; 23, 1953, p. 263; 24, 1954, p. 1026; 25, 1955, p. 2173; 29, 1959, p. 3338-3342; *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1949, p. 522; 1952, p. 940; 1953, p. 636; Mc Connell et H. Coover, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1161; L. D. Freedman et G. O. Doak, *Chem. Rev.*, 57, 1957, p. 488; E. Marnozewska, Wieczorkowska et J. Michalski, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1886; Riddle, *Monomeric acrylic-esters*, Reinhold Publ. Corp., p. 185-186.

(2) S. Preis, T. C. Meyers et E. V. Jensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3411 et 6225; A. R. Stiles, W. E. Vaughan et F. F. Rust, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 714; C. E. Griffin, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 2049; 25, 1960, p. 665; G. Quesnel, Brevet français n° 1.228.328.

(3) G. Quesnel et G. Mavel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 695.

(*Laboratoire de Chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

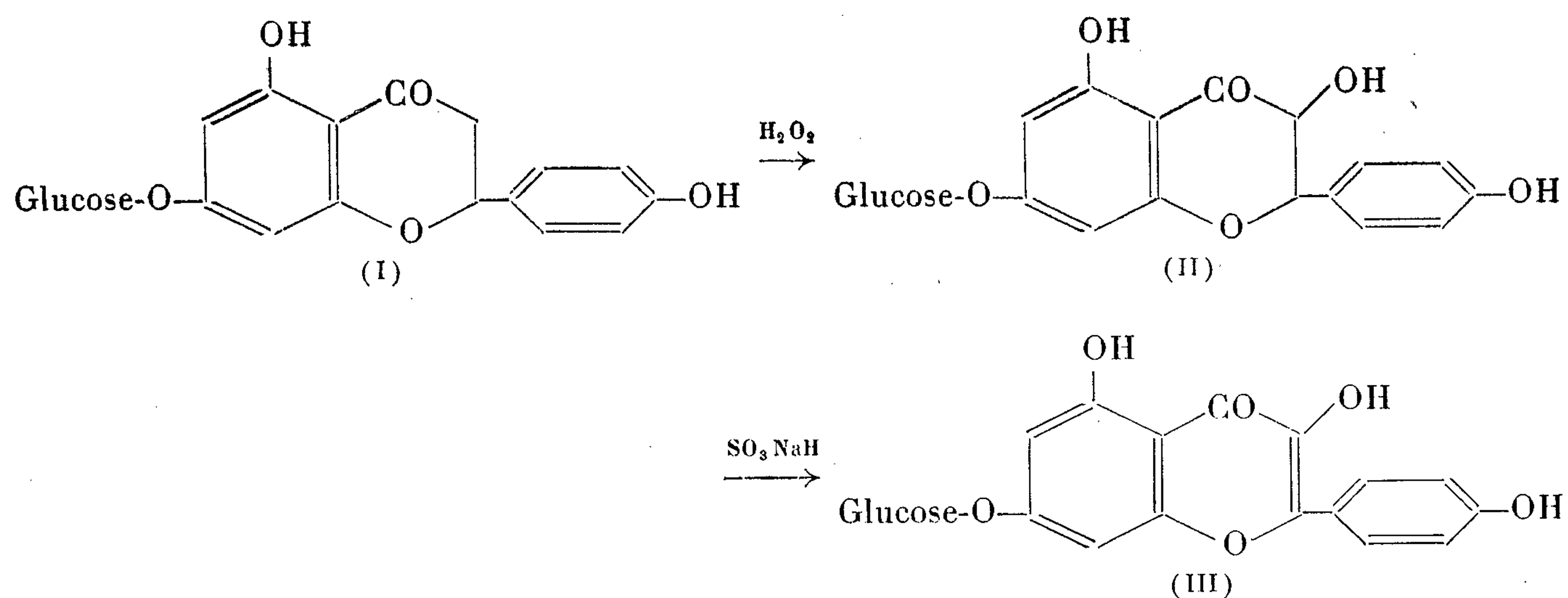
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la conversion de la prunine en glucoside-7 kaempférol et sa signification biogénétique.* Note de M. **Henri Pacheco**, présentée par M. Marcel Delépine.

La prunine (I) a été convertie, sous l'action de l'eau oxygénée, en glucoside-7 aromadendrine (II), qui a été oxydée en glucoside-7 kaempférol (III) par une solution de bisulfite de sodium.

Beaucoup d'étapes intermédiaires restent à préciser dans la biosynthèse des composés flavoniques [1]. Il a déjà été montré que, par voie chimique, les flavanones peuvent être hydroxylées en hydroxy-3-flavanones (flavanonols) et que celles-ci peuvent être déshydrogénées en hydroxy-3 flavones (flavonols). Plusieurs méthodes ont été décrites pour effectuer ces réactions qui donnent une idée des relations biogénétiques susceptibles d'exister entre ces trois types de substances [2]. Le fait que les aglycones sont surtout localisés dans le bois de cœur et leurs hétérosides dans les feuilles et l'aubier, laisse supposer :

— que l'hydroxylation en 3 des flavanones et la déshydrogénation des flavanonols en flavonols s'effectueraient non pas sur les aglycones libres mais sur leurs hétérosides;

— que les aglycones seraient libérés après transfert des hétérosides dans l'aubier et hydrolyse enzymatique.



A la première hypothèse, nous venons d'apporter deux arguments :

a. Nous avons converti un glucoside de flavanone [β-D-glucopyranosyloxy-7 dihydroxy-5.4′ flavanone] ou prunine (I) en un glucoside de flavonol [β-D-glucopyranosyloxy-7 trihydroxy-3.5.4′ flavone] ou glucoside-7 kaempférol (III)], par l'intermédiaire du glucoside de flavanonol [β-D-glucopyranosyloxy-7 trihydroxy-3.5.4′ flavanone] ou glucoside-7 aromadendrine (II)].

b. Nous avons montré l'existence d'un couple naturel : glucoside de flavanone-glucoside de flavanonol. Du bois de *Prunus Mahaleb* ([3]) et de *Prunus Persica* ([4]), nous avons isolé la prunine (I) et deux glucosides de flavanonols ([3]) dont l'un dérive de l'Aromadendrine; nous avons prouvé qu'il s'agit de la β-D-glucopyranosyl-7 aromadendrine (II) en la comparant avec le produit obtenu par hydroxylation en 3 de la prunine ([4]).

Voici dans quelles conditions s'effectue le passage de la prunine (I) au glucoside-7 kaempférol (III).

a. Conversion de la prunine (I) *en glucoside-7 aromadendrine* (II). — 500 mg de prunine sont dissous dans 10 ml d'une solution de soude 2 N, refroidie vers 0°. Après addition de 0,5 ml d'eau oxygénée à 30 %, la solution est abandonnée 15 h vers 0°. Après une nouvelle addition de 0,5 ml d'eau oxygénée à 30 % et un nouveau séjour vers 0° pendant 24 h, le pH est ajusté à 4 avec de l'acide acétique. Cette solution est soumise à la chromatographie sur des feuilles de papier Whatmann n° 1 (solvant : butanol-Ac OH-H_2O). La révélation avec le perchlorure de fer d'une bande prélevée sur la feuille de papier permet de déceler deux zones dont la plus importante a un R_f de 0,45. Le produit correspondant à cette zone est élué par le méthanol bouillant. Le solvant évaporé sous vide, il reste un produit beige, amorphe, ne cristallisant dans aucun solvant, précipitant par addition d'acétone au méthanol, fondant vers 175°. Ce produit est la glucoside-7 aromadendrine; en effet :

— ses réactions colorées sont celles des flavanonols ([2]);

— le R_f du glucoside est différent de celui de l'aglycone;

— l'hydrolyse donne du D-glucose et de l'aromadendrine, identifiés par chromatographie sur papier;

— son spectre ultraviolet présente un seul maximum vers 285 mμ (alcool);

— enfin, il peut être converti en glucoside-7 kaempférol.

b. Conversion de la glucoside-7 aromadendrine (II) *en glucoside-7 kaempférol* (III). — Le glucoside de flavanonol amorphe (II) (280 mg) est dissous dans 10 ml d'une solution de bisulfite de sodium à 10 %. Après 2 h d'ébullition et refroidissement, se dépose un produit jaunâtre qu'on essore et fait cristalliser deux fois dans l'eau (F 250° après séchage sous vide, sur P_2O_5 spectre ultraviolet, trois maximums : 265, 325 et 367 mμ). L'hydrolyse chlorhydrique libère du D-glucose et du kaempférol, identifiés par chromatographie sur papier. L'acétylation (anhydride acétique-acétate de sodium fondu, É 2 h) donne un dérivé hepta-acétylé, fondant à 240° (aiguilles dans l'alcool) :

Analyse élémentaire : $C_{35}H_{34}O_{18}$, calculé %, C 56,60; H 4,58; trouvé %, C 56,50; H 4,57. Spectre ultraviolet (alcool) : 2 maximums à 250 et 300 mμ.

Le glucoside-7 kaempférol n'était pas décrit; seul les R_f dans différents solvants étaient mentionnés dans la littérature ([5]). Harborne, dans une Communication privée, nous signale qu'il vient d'obtenir également le glucoside-7 kaempférol par oxydation de la glucoside-7 aromadendrine (sinensine) extraite de *Primula Sinensis* ([6]).

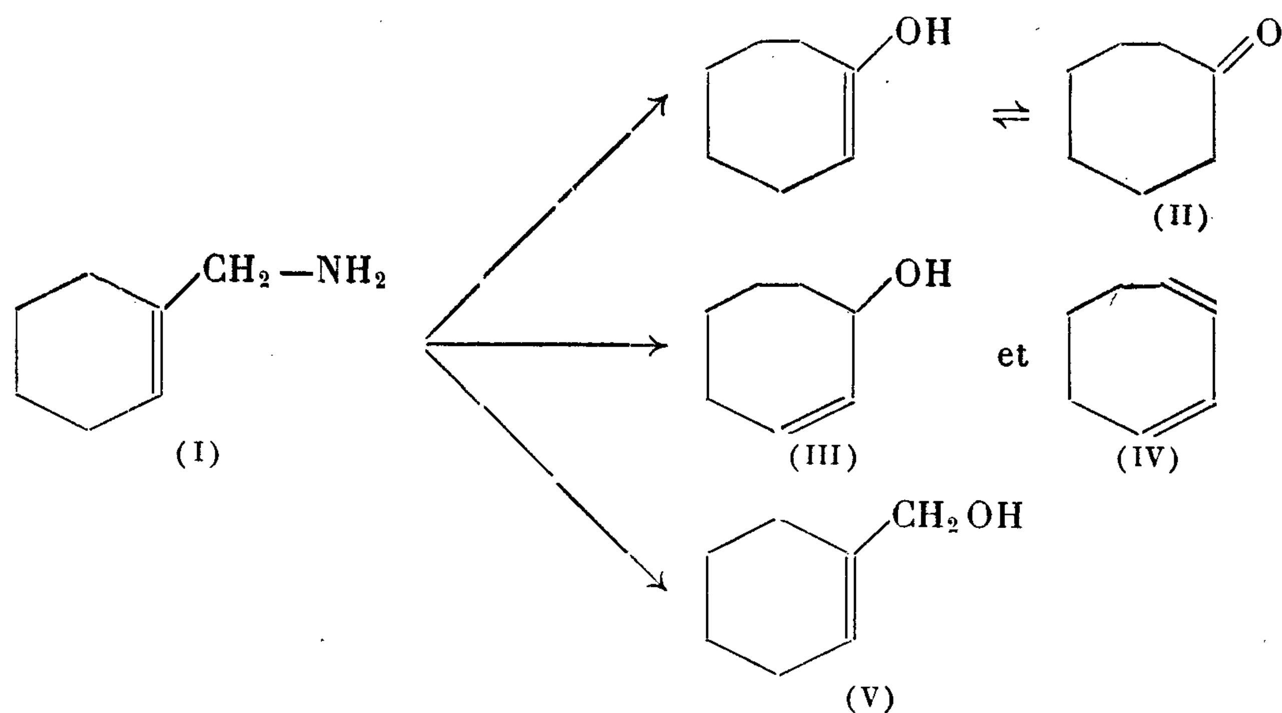
([1]) L. CRONENBERGER, *Thèse des Sciences naturelles* (2e sujet), Lyon, juillet 1960.
([2]) H. PACHECO, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 971.
([3]) H. PACHECO, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1106.
([4]) H. PACHECO, publication en cours.
([5]) J. B. HARBORNE, *J. Chromat.*, 2, 1959, p. 581.
([6]) J. B. HARBORNE, *Biochem. J.* (sous presse).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'aminométhyl-1 cyclohexène et sa désamination nitreuse.* Note de MM. **Jean Colonge** et **Henri Daunis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le cyanocyclohexène est réduit par l'hydrure de lithium et d'aluminium en aminométhyl-1 cyclohexène qui, par désamination nitreuse, conduit à un mélange de cycloheptène-2 ol-1 (agrandissement de cycle) et de cyclohexénylcarbinol.

La réduction du cyanocyclohexène par l'hydrure double de lithium et d'aluminium donne, d'après Mousseron et ses collaborateurs [1], la cyclohexylméthylamine; par contre, en utilisant le sodium et l'alcool, il se formerait un mélange d'amines éthylénique et saturée. Nous avons constaté qu'en effectuant la réduction à -10°, en milieu éthéré, l'hydrure double conduit uniquement à l'amine éthylénique ou *aminométhyl*-1 *cyclohexène* (I).

Il ne semble pas que les aminométhyl-1 cyclènes aient été soumis à la désamination nitreuse et que la transposition de Demjanov ait été signalée dans cette série de composés. Il était intéressant d'examiner l'influence de la liaison intracyclique sur l'évolution de ces phénomènes. On pouvait prévoir les possibilités suivantes :



En fait, nous avons constaté la formation du *cycloheptène*-2 *ol*-1 (III) et du *cyclohexène*-1 *yl-carbinol* (V); nous n'avons pas trouvé de cycloheptanone (II), l'indice de carbonyle du mélange obtenu est nul, non plus que de cycloheptadiène-1.3 (IV).

La désamination nitreuse donne un rendement global en alcool (III) et (V) de 55 à 60 %; les proportions respectives étant de 52 à 56 % de (III) et de 44 à 48 % de (V). Ces proportions ont été déterminées par chromatographie en phase vapeur et évaluation planimétrique des surfaces correspondant à chacun des pics.

La séparation des deux alcools a été faite par distillation à l'aide d'une colonne à bande tournante (hauteur, 1 m; vitesse de rotation, 2500 t/mn); on a ainsi réussi à isoler le cycloheptène-2 ol-1 pur.

Par hydrogénation catalytique du mélange de (III) et (V), on a obtenu un mélange de *cycloheptanol* et de *cyclohexylcarbinol*; par phtalisation fractionnée, c'est-à-dire par action de l'anhydride *o*-phtalique d'abord seul pour estérifier l'alcool primaire, puis en milieu pyridinique pour estérifier l'alcool secondaire, on a pu séparer les esters *o*-phtaliques acides cristallisés des deux alcools saturés. L'ordre des cycles des deux alcools saturés et, par conséquent, des alcools éthyléniques, est confirmé.

En résumé, la désamination nitreuse de l'aminométhyl-1 cyclohexène évolue sensiblement comme celle de l'aminométhylcyclohexane étudiée par Smith et Baer (2); on constate cependant que la transposition de Demjanov, c'est-à-dire la formation d'un alcool avec agrandissement de cycle, se fait en proportion un peu plus faible (50 %) avec l'amine éthylénique qu'avec l'amine saturée (63 %).

Aminométhyl-1 cyclohexène $C_7H_{13}N$ (I) : Liquide incolore, visqueux, se carbonate à l'air et jaunit à la lumière; $É_{12}$ 55-57°; *picrate*, F 181°, litt. (1) F 175°; *dérivé N-benzoylé*, composé huileux; *dérivé* N-*p-nitrobenzoylé*, F 193°.

Aminométhylcyclohexane $C_7H_{15}N$: Liquide visqueux, $É_{12}$ 47-48°, obtenu par hydrogénation catalytique de (I); *picrate*, F 185°, en accord avec (1); *dérivé* N-*benzoylé*, F 95°, litt. (3) F 105-107°; *dérivé* N-*p-nitrobenzoylé*, F 186°.

Cycloheptène-2 ol-1 $C_7H_{12}O$ (III) : Liquide visqueux, $É_9$ 66-68°; d_4^{25} 0,952; n_D^{25} 1,4838; *ester dinitro-2.4 benzoïque*, F 86°.

Cycloheptanol $C_7H_{14}O$: *Ester o-phtalique acide*, F 99°, litt. (2) F 100-102°.

Cyclohexène-1 yl-carbinol $C_7H_{12}O$ (V) : Liquide visqueux, $É_9$ 79°,5; d_4^{25} 0,977; n_D^{25} 1,4870; *ester dinitro-2.4 benzoïque*, F 94°.

Cyclohexylcarbinol $C_7H_{14}O$: *Ester o-phtalique acide*, F 112°, litt. (2) F 119°.

Les détails expérimentaux seront publiés ultérieurement.

(1) M. Mousseron, R. Jacquier, Mme Mousseron-Canet et R. Zagdoun, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 1042.

(2) S. Smith et R. Baer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4564.

(3) M. Mousseron, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 203; R. Kon, *Chem. Soc.*, 1926, p. 1797; L. Ruzicka et W. Brugger, *Helv. Chim. Acta*, 9, 1926, p. 399; J. Gutt, *Ber.*, 40, 1907, p. 2061.

(*Faculté des Sciences, Chimie organique,*
1, *rue Raulin, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du thiocyanate d'iode sur les phénols et les naphtols.* Note (*) de MM. **Pierre Mesnard** et **Claude Raby**, transmise par M. René Fabre.

Après avoir étudié les réactions d'addition en série éthylénique ([5]) les auteurs envisagent les réactions de substitution du thiocyanate d'iode avec les phénols et les naphtols et la nature des dérivés formés.

Les réactions du thiocyanate d'iode ne sont pas limitées à l'addition aux doubles liaisons; la substitution est également possible avec certains dérivés aromatiques, en particulier les phénols et les naphtols. Les indices de thiocyanate d'iode laissent prévoir quels composés se sont formés. Nous les avons isolés et analysés.

Indices de thiocyanate d'iode des phénols et des naphtols. — Les indices ont été mesurés avec une solution de SCNI 2/3 N dans le benzène.

Phénols et naphtols.	Indices.	Nombre de moles de SCNI disparues pour 1 mole de substance.
Phénol	218,4	1
o-crésol	236,2	1
m-crésol	234,3	1
p-crésol	235,7	1
Thymol	169,5	1
Pyrocatéchol	238,1	1
Résorcinol	453,3	2
Hydroquinone	450,8	2
Pyrogallol	615,3	3
Phloroglucinol	624,2	3
Naphtol-1	341,6	2
Naphtol-2	172,3	1

Pour les phénols, le pyrocatéchol mis à part, le nombre des substitutions est égal à celui des hydroxyles. Le thymol, d'autre part, représente un cas particulier sur lequel nous reviendrons.

Étude des dérivés obtenus. — La préparation et l'analyse des dérivés obtenus sont identiques à celles décrites pour les dérivés d'addition sur les éthyléniques dans la précédente Note ([5]).

1° *Dérivés des phénols.* — *a.* Dérivés monosubstitués : *le phénol ordinaire, les o-, m- et p-crésols,* donnent des cristaux légèrement colorés en jaune, *le pyrocatéchol,* une masse rouge brun. La solution obtenue par action de l'eau bouillante abandonne par refroidissement des cristaux blancs, correspondant aux dérivés thiocyanés étudiés par Kaufmann ([2]) et par l'un de nous ([4]).

Phénols.	Dérivés obtenus.	F (°).	S (%) calculé.	S (%) trouvé.
Phénol ordinaire	*p*-thiocyanophénol	53-54	21,10	20,95
o-crésol	Thiocyano-1 hydroxy-4 méthyl-5 benzène	61	19,40	19,15
m-crésol	Thiocyano-1 hydroxy-4 méthyl-6 benzène	66	19,40	19,10
p-crésol	Thiocyano-1 hydroxy-2 méthyl-5 benzène	liquide	19,40	19,18
Pyrocatéchol	Thiocyano-1 dihydroxy-3.4 benzène	143	19,16	19,12

La fraction insoluble dans l'eau bouillante est constituée vraisemblablement par le dérivé iodé, que nous n'avons pu, en aucun cas, obtenir à l'état pur.

Cas du thymol. — Le thymol a fourni des paillettes jaunes, F 95°, contenant, pour une molécule, 1/2 at d'iode et 1/2 at de thiocyanogène. S %, calculé : 7,69; trouvé : 8,2; I %, calculé : 22,1; trouvé : 21,5. Il s'agit peut-être d'une combinaison du type « aristol », l'un des noyaux portant un iode, l'autre un thiocyanogène.

b. Dérivés di- et trisubstitués : les premiers résultent de l'action du thiocyanate d'iode sur le résorcinol et l'hydroquinone, les seconds de son action sur le pyrogallol et le phloroglucinol. Il nous a été impossible d'isoler des dérivés purs. Les dosages de soufre et d'iode ont seulement confirmé la substitution prévue d'après les indices. Nous sommes en présence, soit d'un mélange de dérivés thiocyanés et iodés, soit de molécules comportant à la fois SCN et I. Les possibilités sont multiples.

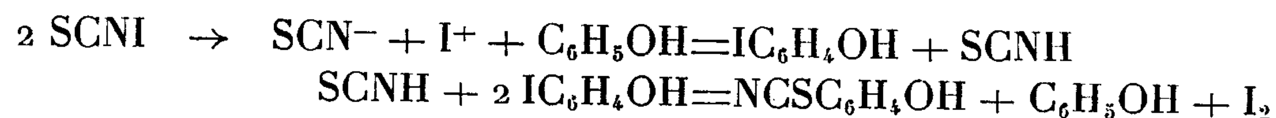
2° *Dérivés des naphtols.* — Tandis que le naphtol-1 donne lieu à une disubstitution, il y a seulement monosubstitution avec le naphtol-2, où la position para n'est pas libre.

Naphtol-1 : L'eau bouillante permet d'isoler, de la phase soluble, des aiguilles jaunes, F 115°, de dithiocyano-2.4 hydroxy-1 naphtalène (2), (4). S %, calculé : 24,80; trouvé : 24,30. La phase insoluble, rouge brun, semble être du thiocyano-iodo-2.4 hydroxy-1 naphtalène.

Naphtol-2 : Les aiguilles jaunes obtenues dans les mêmes conditions, F 75°, sont du thiocyano-1 hydroxy-2 naphtalène. S %, calculé : 15,92; trouvé : 15,67. La fraction insoluble peut être considérée comme un mélange équimoléculaire de dérivé monothiocyané et de dérivé monoiodé.

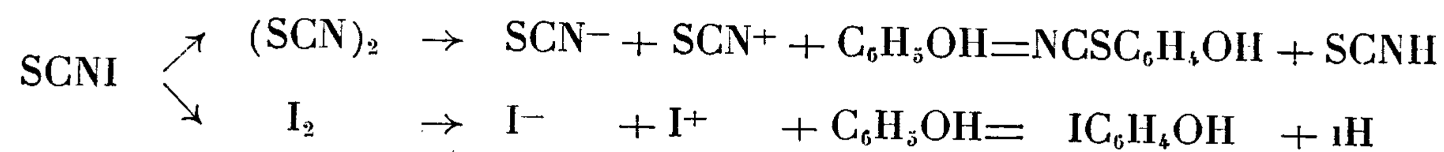
Interprétation des réactions. — De même que les réactions d'addition, que nous avons déjà discutées (5), la substitution peut aussi bien mettre en jeu l'ionisation de SCNI en SCN^- et I^+ que sa dissociation en $(SCN)_2$ et I_2. Les deux interprétations ont été avancées par différents auteurs, la première par Pearson et Ross (7), la seconde par Bennett et Sharpe (1), (8), Lambourne et Robertson (3), au sujet du bromure d'iode.

a. Dans le premier cas, nous aurions :



$$2\,SCNI \rightarrow SCN^- + I^+ + C_6H_5OH = IC_6H_4OH + SCNH$$
$$SCNH + 2\,IC_6H_4OH = NCSC_6H_4OH + C_6H_5OH + I_2$$

b. L'action séparée de $(SCN)_2$ et de I_2 s'expliquerait ainsi :



$$SCNI \begin{cases} \nearrow (SCN)_2 \rightarrow SCN^- + SCN^+ + C_6H_5OH = NCSC_6H_4OH + SCNH \\ \searrow I_2 \rightarrow I^- + I^+ + C_6H_5OH = IC_6H_4OH + IH \end{cases}$$

la substitution du thiocyanogène étant la plus rapide et catalysée, soit par le thiocyanate d'iode, soit par l'iode.

Quoi qu'il en soit, le thiocyanate d'iode se comporte avant tout comme un agent thiocyanant, de même que le bromure d'iode, comme l'a montré Militzer [6], est un agent de bromuration.

Conclusion. — Les phénols et les naphtols réagissent avec le thiocyanate d'iode pour donner des dérivés de substitution de nature variée. Le nombre des substituants est souvent, mais pas toujours, en rapport avec celui des hydroxyles.

(*) Séance du 8 août 1960.

(1) BENNETT et SHARPE, *J. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1383.
(2) KAUFMANN et coll., *Ber.*, 58, 1925, p. 1553; 59, 1926, p. 187.
(3) LAMBOURNE et ROBERTSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1167.
(4) MESNARD, *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Bordeaux, 1939, Impr. Bière.
(5) MESNARD et RABY, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1027.
(6) MILITZER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 256.
(7) PEARSON et ROSS, *Ibid.*, 74, 1952, p. 2933.
(8) SHARPE, *Ibid.*, 75, 1953, p. 3713.

(*Laboratoire de Chimie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.*)

GÉOPHYSIQUE. — *Guidage des sifflements radioélectriques par le champ magnétique terrestre.* Note de **M. Roger Gendrin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Formules de base. — L'indice de phase, pour le mode extraordinaire qui est le seul à pouvoir se propager dans le cas des très basses fréquences, vérifie la formule (1) lorsqu'on néglige les collisions et qu'on considère une propagation quasi longitudinale ([1])

$$n^2 = 1 + \frac{a^2}{x(\cos\theta - x)} \tag{1}$$

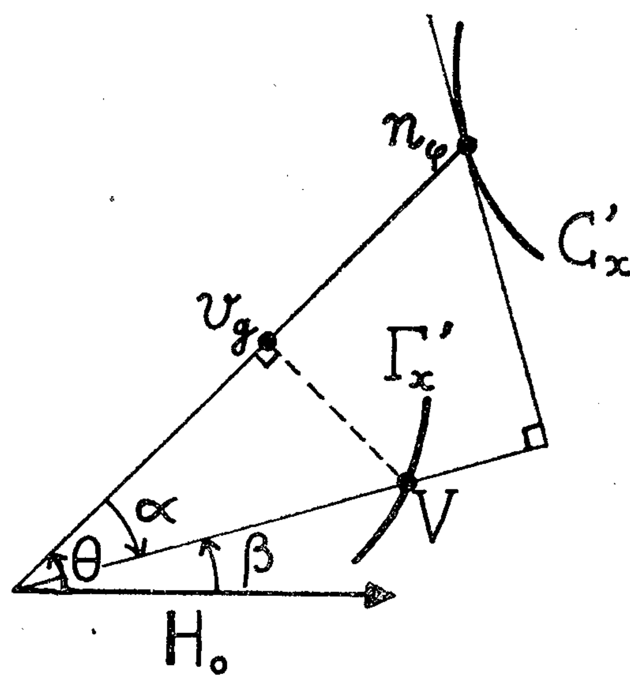


Fig. 1. — L'homothétie liant les courbes C'_x, Γ'_x aux courbes C_x, Γ_x est définie dans le texte.

dans laquelle :

θ, angle avec le champ magnétique de la normale à l'onde ($0 < \theta < \pi/2$);
$a = f_0/f_H$, paramètre caractéristique du milieu;
$x = f/f_H < 1$, variable réduite définissant la fréquence de l'onde électromagnétique employée;
$f_0 = (Ne^2/4\pi^2 m\varepsilon_0)^{1/2}$, fréquence de plasma ([2]);
$f = \mu_0 e H_0/2\pi m$, gyrofréquence électronique ([2]).

Mais dans un milieu anisotrope, le rayon se propage avec une vitesse V suivant une direction, perpendiculaire à la tangente en M à la courbe d'indice, et faisant un angle α avec la normale à l'onde. α et V vérifient

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{1}{v_\varphi}\frac{\partial v_\varphi}{\partial\theta}, \tag{2}$$

$$V = v_g \sec\alpha, \tag{3}$$

$$\frac{1}{v_g} = \frac{n'}{c} = \frac{1}{c}\frac{\partial(nx)}{\partial x}, \tag{4}$$

v_φ, vitesse de phase;
v_g, vitesse de groupe (au sens des milieux isotropes);
n', indice de groupe;
V, vitesse du rayon.

La figure 1 rassemble ces définitions.

Courbes d'indices et de vitesse. — Dans l'exosphère a est toujours supérieur à 3 (sauf dans la très basse ionosphère). Il est alors facile de voir que l'approximation quasi longitudinale est valable pour tout angle $\theta < 80^\circ$.

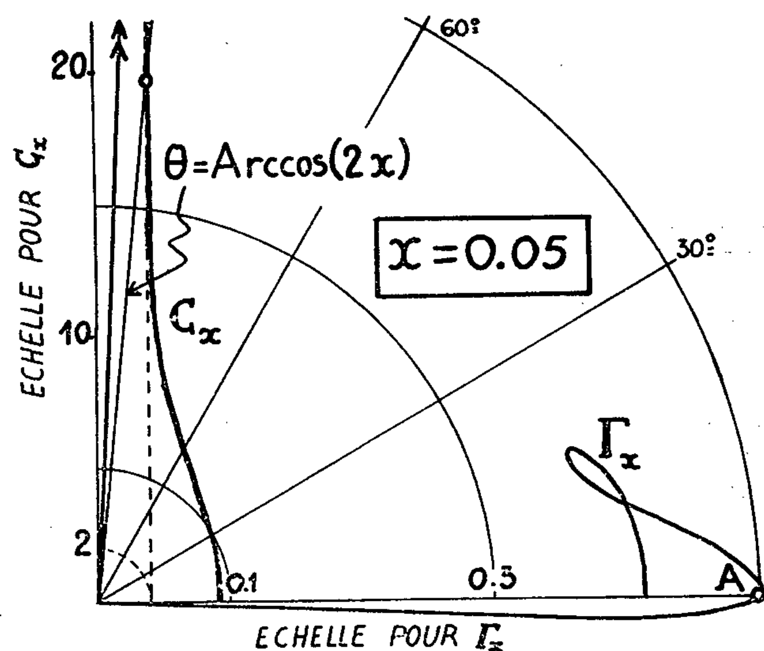


Fig. 2.

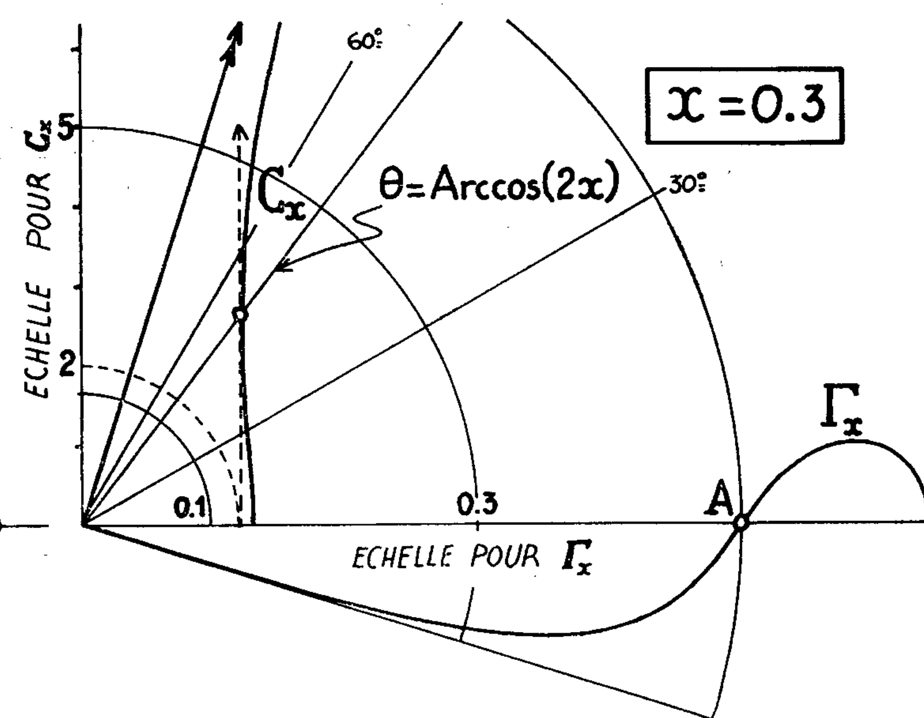


Fig. 3.

Par ailleurs, x étant < 1, on a $x \ll a^2$. On a alors l'approximation mise en évidence par Helliwell ([3]) et les formules (1), (2) et (3) deviennent

$$n = \frac{a}{x^{\frac{1}{2}}(\cos\theta - x)^{\frac{1}{2}}}, \tag{5}$$

$$n' = \frac{a\cos\theta}{2x^{\frac{1}{2}}(\cos\theta - x)^{\frac{3}{2}}}, \tag{6}$$

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{\sin\theta(\cos\theta - 2x)}{1 + \cos\theta(\cos\theta - 2x)}, \tag{7}$$

$\beta = \theta + \alpha$ étant l'angle de propagation de l'énergie avec le champ magnétique.

Les figures 2, 3, 4 et 5 représentent les courbes C_x et Γ_x de coordonnées polaires n/a, θ et aV/c, β pour quatre valeurs de x.

On remarque que pour $x < 1/2$, β croît de 0 à β_1, puis décroît jusqu'à $\beta_2 = \arccos x - \pi/2$. Les valeurs de β_1 sont toujours inférieures à $19^\circ{,}29'$ ce qui justifie la notion de guidage mise en évidence par Storey ([4]). Mais on voit que ce guidage n'est efficace que pour x faible.

On remarque, par ailleurs, que toutes les courbes Γ_x passent par le point A de coordonnées polaires 1/2, 0. En effet, lorsque

$$\cos\theta = 2x,$$

la formule (7) montre que $\beta = 0$, donc $\cos\alpha = 2x$ et les formules (3) et (6) donnent alors

$$V = \frac{c}{2a}.$$

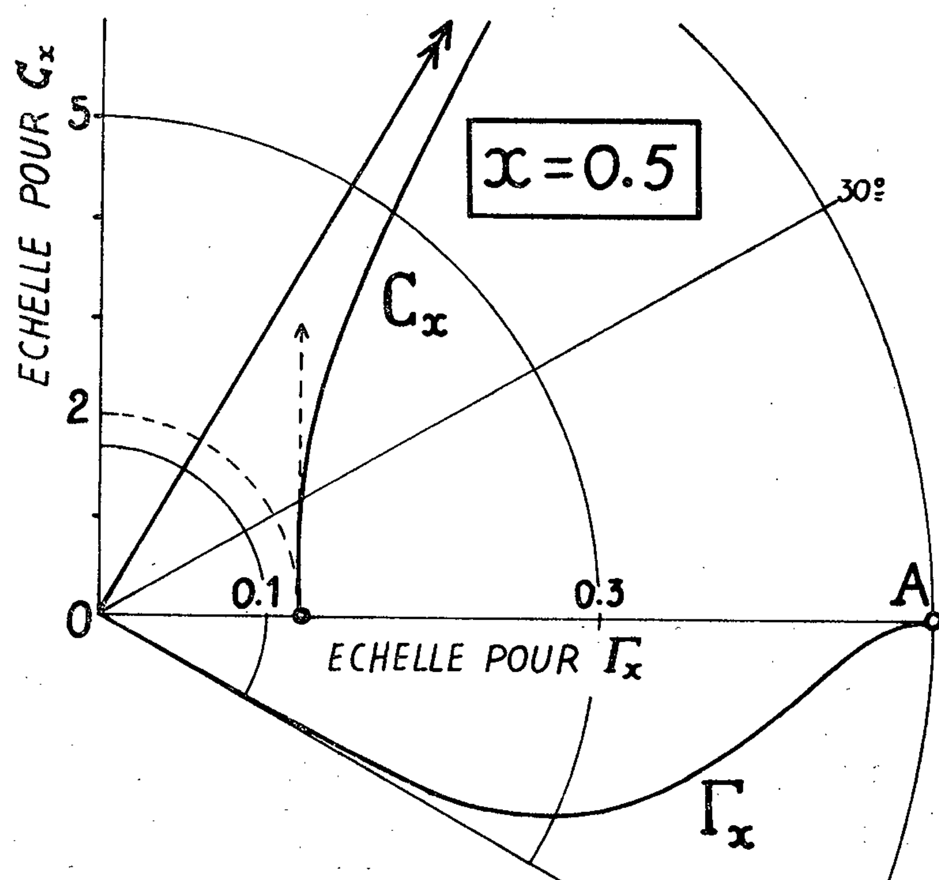


Fig. 4.

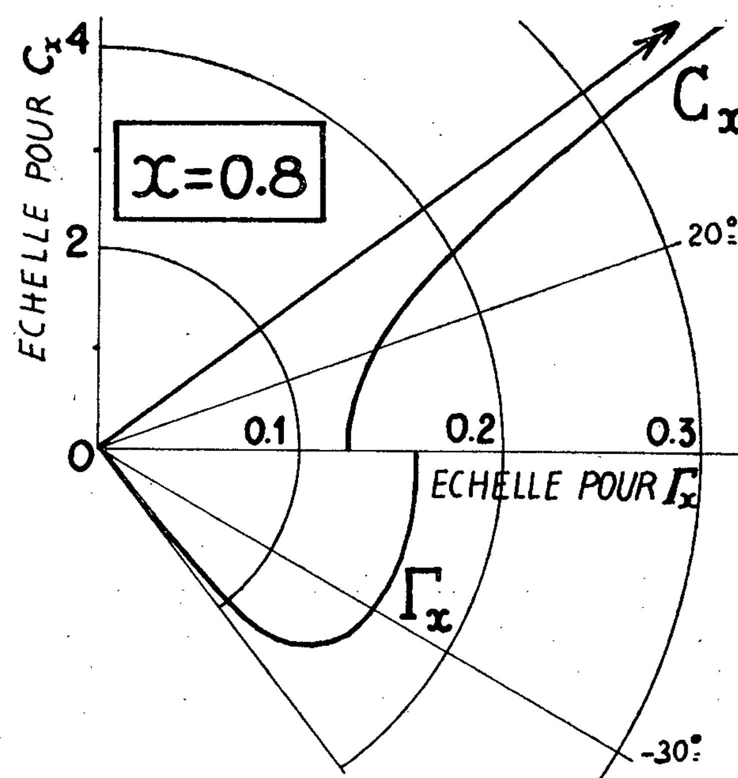


Fig. 5.

Il existe donc pour chaque fréquence un angle d'émission $\theta \neq 0$, tel que le rayon se propage strictement le long de la ligne de force magnétique, avec une vitesse indépendante de la fréquence,

$$V = \frac{c f_H}{2 f_0}.$$

(1) J. A. Ratcliffe, *The magneto-ionic theory and its application to the ionosphere*, Cambridge University Press, 1959.

(2) Système M. K. S. A. rationalisé.

(3) R. A. Helliwell, J. H. Crary, J. H. Pope et R. L. Smith, *J. Geophys. Res.*, 61, 1956, p. 139.

(4) L. R. O. Storey, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, A, 246, 1953, p. 113-141.

(*Centre National d'Études des Télécommunications, Issy-les-Moulineaux, Seine*).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Prolifération* in vitro *des tissus de topinambour due à l'action de* Bacillus megaterium. Note de M. **Jean Fallot**, présentée par M. Raoul Combes.

Bacillus megaterium, ses filtrats de cultures et leurs extraits éthérés provoquent la prolifération des tissus de tubercule de topinambour en repos végétatif.

Des segments de tiges de *Vitis rupestris* (variété *du Lot*), prélevés en hiver et cultivés dans un milieu simple et stérile n'ont pas proliféré au cours des hivers 1955 à 1959. Par contre, ils ont formé des cals importants lorsque *Bacillus megaterium* était inoculé au milieu ([1]). Il m'a paru utile de voir si le même bacille était capable d'induire également la division cellulaire d'autres tissus végétaux cultivés *in vitro*.

Mon choix s'est porté, en premier lieu, sur le tissu de tubercule de topinambour pour les raisons suivantes : cette plante appartient à une famille très différente de celle des Vitacées; les explantats, constitués de parenchymes vasculaire et médullaire, sont dépourvus de cambium; lorsqu'ils sont prélevés sur des tubercules en repos végétatif, ils ne prolifèrent pas sans apport exogène de « substance » de croissance, connue ou non ([2]), ([3]), ([4]), ([5]), ([6]); enfin, ce tissu se prête aisément à l'étude quantitative des phénomènes de croissance *in vitro*.

Au cours des hivers 1958 à 1960, des explantats ont été prélevés sur des tubercules en repos végétatif. D'abord non calibrés, ils ont été ensuite préparés selon une technique inspirée des méthodes employées par White ([7]) et par Bourriquet ([8]). Ces fragments ont été cultivés dans le milieu de base (T) de Heller ([9]), glucosé à 3 %, avec ou sans gélose. Une série de tubes recevait les explantats seuls, une autre série, les explantats et un inoculum de *Bacillus megaterium*.

Les tissus placés dans les tubes sans bacilles n'ont pas proliféré (*fig.* 1 et 3). Par contre, chaque fois que *Bacillus megaterium* a été inoculé en même temps que l'explantat, ce dernier a proliféré abondamment (*fig.* 2).

Dans le cas de milieux gélosés, les tissus néoformés apparaissent sur la partie de l'explantat la plus proche du voile bactérien. Néanmoins, des massifs de tissus néoformés nettement individualisés peuvent également se former à une certaine distance de part et d'autre de la région précédente. Lorsque les explantats sont cultivés dans des milieux liquides auxquels *Bacillus megaterium* a été inoculé, ils prolifèrent intensément sur toute la surface qui repose sur le support de papier filtre et cette prolifération va en diminuant vers le haut de l'explantat (*fig.* 2). L'ensemble de ces faits montre clairement que *Bacillus megaterium* est capable de provoquer la prolifération du tissu de topinambour.

Pour savoir si des facteurs de prolifération sont présents dans le milieu

de culture bactérienne, l'action de filtrats stériles et de leurs extraits éthérés a été étudiée. Des cultures agitées et sporulées de *Bacillus megaterium* dans le milieu de base précité ont été centrifugées et filtrées sur

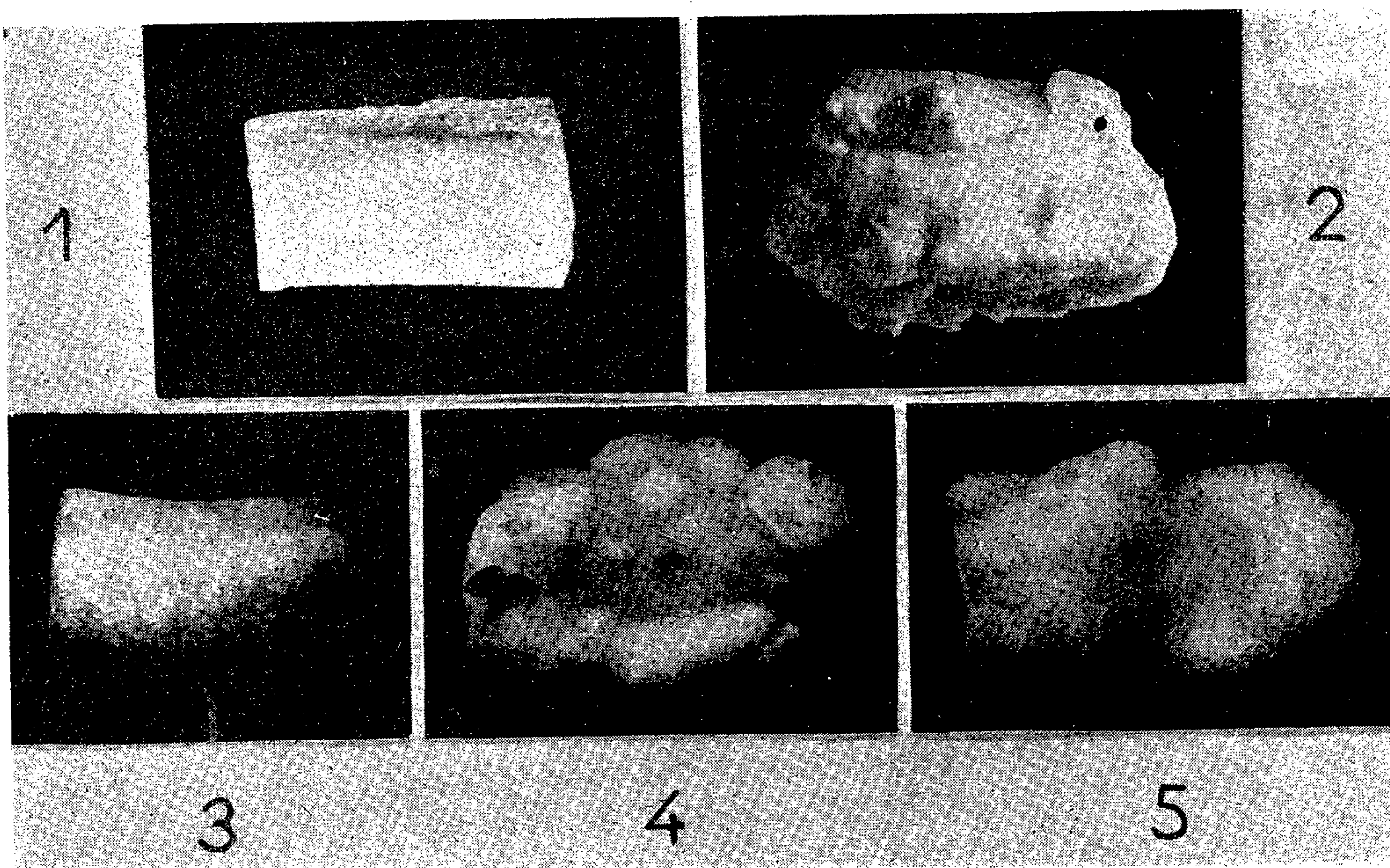


Fig. 1 à 5. — Photographies d'explantats de topinambour, cultivés pendant 50 jours, dans les milieux liquides suivants :

Fig. 1. — Milieu de base (T).
Fig. 2. — T auquel *Bacillus megaterium* a été inoculé.
Fig. 3. — Milieu de base modifié (T_1).
Fig. 4. — Milieu de base + filtrat concentré de culture bactérienne (essai E_1).
Fig. 5. — Milieu de base + extrait éthéré de filtrat de culture de *Bacillus megaterium* (essai E_2).
1 et 2, explantats non calibrés photographiés de profil;
3, 4, 5, explantats calibrés montrant la partie reposant sur le support de papier filtre.

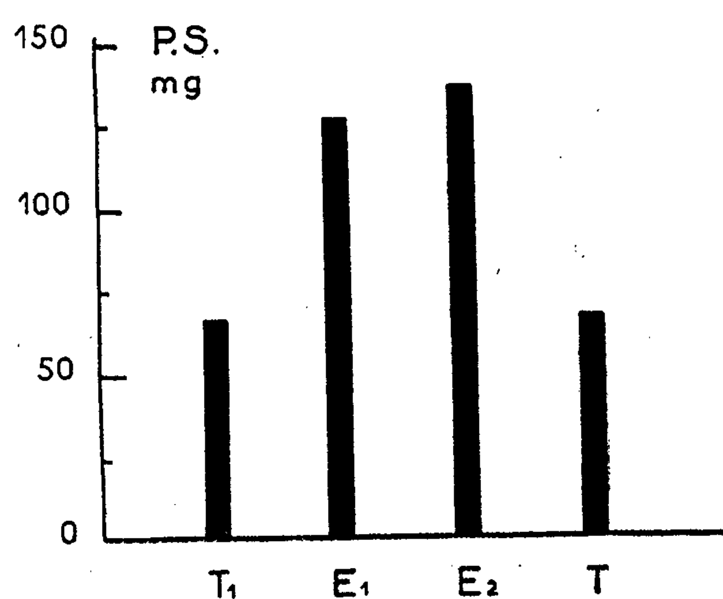


Fig. 6. — Poids moyen de matière sèche d'un explantat, après 50 jours de culture dans les divers milieux.
Pour les sigles T, T_1, ..., *voir* légende des photographies.

bougies Chamberland L 5. A partir du filtrat obtenu, les préparations suivantes ont été effectuées :

1° Après réduction au 1/10e de son volume, à 40°, sous vide, 3 ml de filtrat sont ajoutés à 27 ml de milieu de base (essai E_1). Le témoin contient 27 ml de milieu de base additionnés de 3 ml du même milieu réduit au 1/10e (T_1);

2° L'extrait éthéré de 30 ml de filtrat est inclus dans 30 ml de milieu de base (essai E_2). Le même milieu sans extrait sert de témoin (T).

Après ajustement de leur pH 6, ces milieux ont été stérilisés par filtration sur bougie Chamberland L 5.

Cette fois encore, les explantats cultivés dans les milieux de base n'ont pas proliféré. Par contre, en présence des filtrats et de leurs extraits éthérés, les explantats ont proliféré de façon importante.

Les photographies et le graphique ci-avant montrent les résultats essentiels obtenus lors de cette expérimentation.

En l'état actuel de cette étude, on peut conclure que :

1° *Bacillus megaterium* induit, pendant l'hiver, non seulement la prolifération de tissus de certaines vignes, mais également celle des tissus de tubercule de topinambour;

2° Les principes sécrétés par *Bacillus megaterium* et actifs sur ces tissus sont solubles dans l'eau et dans l'éther.

(1) J. Fallot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 295.
(2) R. J. Gautheret, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 24, 1942, p. 13.
(3) L. Duhamet, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1353.
(4) C. Jacquiot, *Ann. Biol.*, 30, 1954, p. 457.
(5) G. Netien et G. Beauchesne, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1026.
(6) J.-P. Nitsch et C. Nitsch, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 102, 1955, p. 519.
(7) *The cultivation of animal and plant cells*, The Ronald Press Company, New-York, 1954, 239 pages.
(8) *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 1897.
(9) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 2e série, 14, 1953, p. 1-223; *Thèse*, Paris.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Pérennité et symbiose de* Poa annua *L. en montagne.* Note de MM. **Gabriel Segretain** et **Pierre Schmidt**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

En montagne à l'altitude de 2 000 m, seule la symbiose avec les champignons de mycorhizes contenus dans la terre de montagne, permet à *Poa annua* de former des stolons et de prendre le caractère pérennant des plantes de montagnes.

A la suite des observations de Magrou et de Bouget ([2]), ([5]), ([6]), Magrou et Mariat ont montré que la symbiose mycorhizienne est indispensable au maintien de *Poa annua* à l'état vivace ([1]) : le champignon symbiotique permet la formation de stolons, en augmentant la concentration du suc cellulaire de la plante par décomposition des grosses molécules mises en réserve. L'expérience avait eu lieu en serre à Paris et le champignon symbiotique était apporté par la terre de montagne riche en champignons de mycorhizes.

Cependant, en observant sur coupe les racines de *Poa annua* vivant à l'état naturel en montagne, Magrou et Bouget avaient constaté que certaines de ces plantes se sont affranchies de la symbiose ([2]). Nous avons pensé que ces *Poa* devaient alors se comporter comme des plantes annuelles : en effet, nous avions observé en plaine, le dépérissement en deux ans des *Poa* vivaces de Magrou et Mariat qui avaient perdu leur caractère symbiotique ([3]).

Mais en montagne, d'autres facteurs que la symbiose peuvent agir pour favoriser la pérennité d'une plante, en particulier l'intensité de la lumière, la courte période de végétation et les alternances de température. Il était donc intéressant de connaître, dans les conditions du climat de montagne, le rôle de la symbiose mycorhizienne dans la pérennité de *Poa annua.*

Le 4 juillet 1952, trois caissettes en planches épaisses de chêne, traitées au sulfate de cuivre, sont enterrées au niveau du sol, à 2 000 m d'altitude, dans un petit jardin constitué par J. Bouget à Pène Blanque au pied du cône du Pic du Midi. Une de ces caissettes contient de la terre de montagne prélevée à 2 000 m d'altitude; une autre de la même terre de montagne stérilisée par autoclavage d'une heure à 120°; la troisième, de la même terre stérilisée et de la terre de plaine en parties égales. La surface du sol de chaque caissette est pour moitié ensemencée avec des caryopses de *Poa annua* récoltés en plaine; dans l'autre moitié, on repique de jeunes plantules de *Poa* venues dans la serre située à Bagnères-de-Bigorre dans le domaine de l'Observatoire du Pic du Midi, ces plantules étant obtenues par semis des mêmes caryopses sur sable, le 6 juin.

Durant 5 ans, plusieurs visites sont faites au jardin quand la neige ne recouvre plus le sol : on note le mode de végétation des plantes, on coupe les inflorescences pour éviter le développement de semis naturel,

enfin des racines sont prélevées et fixées pour étudier l'infestation mycorhizienne des plantes. Au début du printemps, des surfaçages sont effectués dans chaque caissette.

C'est en terre stérilisée que les tiges de *Poa* sont les plus élevées, atteignant 10 à 12 cm de hauteur; en terre de plaine elles n'ont pas dépassé 8 à 10 cm. Dans ces deux terres, les tiges restent grêles, dressées et à entrenœuds longs, et la végétation en touffe, apparue dès la deuxième année de culture, verdit au printemps puis jaunit et brunit rapidement. Dans ces deux caisses, la floraison des plantes très abondante au printemps se poursuit chaque année presque sur le même rythme pendant toute la période de végétation (tableau I). Mais dans ces deux terres, les touffes ont continué à végéter pendant plus de 3 ans : cependant la végétation en terre de plaine, très amoindrie en 1955, n'a pas repris en 1956, tandis que celle en terre de montagne stérilisée s'est prolongée, très diminuée, au-delà de 1956.

TABLEAU I.

Floraison de Poa annua.

Années et dates.	Terre stérilisée.	Terre de plaine.	Terre de montagne.
1952, 22 août...........	Début	Début	Début
1953, 27 juin	Début	Début	Début
6 août	Très abondante	Très abondante	Moins abondante
1954, 23 juillet..........	410 infloresc.	430 infloresc.	115 infloresc.
17 août...........	Abondante	Très abondante	Peu abondante
21 octobre	»	»	»
1955, 16 juin	2 infloresc.	Quelques infloresc.	Quelques infloresc.
4 août...........	30 »	10 »	1 »
26 »	70 »	10 »	4 »
29 septembre......	56 »	10 »	9 »
1956, 12 juin	Début	–	Abondante
31 août...........	Abondante	–	8 infloresc.

En terre de montagne, les tiges sont toujours restées courtes, ne dépassant pas 5 ou 7 cm de hauteur. Elles prennent rapidement, même en 1952, une teinte jaunâtre après le début de la végétation et, dès 1953, elles se distinguent des autres par leur épaisseur plus grande, leurs entre-nœuds plus courts, et leur propriété de se coucher sur le sol en émettant des racines adventives; ce sont les caractères des stolons des *Poa* de montagne. Les touffes brunissent moins vite que celles des autres caisses et ne présentent qu'une floraison relativement assez abondante en début de végétation et seulement de rares inflorescences ensuite (tableau I). Leur pérennité a été manifeste, car au 31 août 1956 on notait l'existence de six coussinets stolonifères.

En terre de montagne et en terre de plaine, l'infestation des racines par les filaments et les arbuscules des champignons de mycorhizes est chaque année bien visible; on a même constaté la présence de vésicules

en 1954 dans les plantes en terre de plaine et les vésicules étaient nombreuses en 1955 et 1956 dans les plantes en terre de montagne. L'infestation des racines est souvent plus rapide et plus forte en terre de plaine, mais la digestion des arbuscules et même des filaments est aussi plus précoce et semble complète, alors qu'en terre de montagne, les troncs mycéliens sont souvent respectés. Lors de fixations en arrière saison, le 17 octobre, l'infestation était nulle en terre de plaine et encore bien visible en terre de montagne. En terre stérilisée, aucune infestation n'a été constatée les trois premières années; en 1955 et 1956 les champignons de mycorhizes ont infesté les racines, mais de la même façon qu'en terre de plaine, avec digestion précoce du champignon.

On peut conclure de cette expérience que *Poa annua* cultivé en terre de montagne est le seul à avoir acquis le caractère des *Poa* de montagne : formation de stolons couchés s'enracinant dans le sol et floraison peu abondante, seulement en début de végétation.

Par leur port dressé, leurs tiges grêles et leur floraison abondante pendant toute la durée de végétation, les plantes en terre de montagne stérilisée et en terre de plaine se montrent très différentes des plantes vivaces de montagne. Leur végétation s'est cependant prolongée au-delà de celle d'une plante annuelle. Mais nous ne pensons pas que l'infestation des racines survenue tôt ou tard soit responsable de cette pérennité, car les plantes ont digéré rapidement et complètement leur symbiote; un tel type de symbiose non durable a été signalé chez les plantes annuelles, en particulier chez *Mercurialis annua* par Magrou (4) sans provoquer la pérennité de la plante. Nous ne pensons pas non plus que les facteurs particuliers du climat de montagne soient prépondérants dans cette pérennité, car alors les plantules auraient pris le type de végétation des *Poa* de montagne. A notre avis, le fait d'avoir coupé, à chaque visite, les inflorescences épanouies ou naissantes, a empêché la plante annuelle de végéter normalement, en utilisant ses réserves à produire des graines et lui a permis de végéter plusieurs années en conservant le port d'une plante annuelle.

(1) J. Magrou et F. Mariat, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 22.
(2) J. Magrou et J. Bouget, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 243.
(3) G. Segretain et P. Schmidt, *Rev. Gén. Bot.*, 62, 1955, p. 124.
(4) J. Magrou, *Ann. Sc. Nat. Botanique*, 10e série, 3, 1921, p. 181.
(5) J. Bouget, *Rev. Gén. Bot.*, 30, 1918, p. 305.
(6) J. Bouget, *Rev. Gén. Bot.*, 40, 1928, p. 321.

(*Service de Physiologie végétale et de Mycologie de l'Institut Pasteur.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Évolution de la grossesse chez la Lapine privée d'hormones ovariennes durant les premiers jours de la gravidité.* Note (*)
de MM. **Jean-Marie Meunier**, **Gaston Mayer** et Mlle **Michèle Lajus**, transmise par M. Robert Courrier.

L'évolution de la grossesse est généralement troublée chez des lapines castrées 24 h après le coït, privées d'hormones ovariennes le 2e et le 3e jour après le rapprochement sexuel, et traitées ensuite par la progestérone. De nombreux œufs ne s'implantent pas. D'autres semblent se fixer à la paroi utérine avec retard, et leur évolution paraît anormale.

Dans les conditions normales, il existe chez la Lapine une synchronisation rigoureuse du développement de l'œuf d'une part, et de la mise en place des structures progestatives maternelles d'autre part [*cf.* R. Courrier (1), R. Kehl (2), G. Mayer (3), G. Pincus (4)]. Les expériences de transplantation d'œufs fécondés [M. C. Chang (5), (6)] ont montré que si la différence entre le développement de l'utérus progestatif et de l'œuf excède 24 h, les chances de succès des transplantations diminuent beaucoup.

Chez la Lapine, la présence d'une certaine quantité de progestérone est indispensable à la survie du blastocyste et à son implantation dans l'utérus [*cf.* R. Courrier (1)]. Mais cette hormone ne semble pas nécessaire aux premiers stades du développement et en particulier à la segmentation de l'œuf. G. W. Corner (7) a observé que la destruction des corps jaunes ou l'ablation des ovaires provoque l'arrêt du développement de l'œuf au stade de la formation du blastocyste. P. Ancel et P. Vintemberger (8) ont montré que si les corps jaunes sont cautérisés 31 h après le rapprochement sexuel, la segmentation des œufs durant leur traversée tubaire est normale, mais leur gangue est moins épaisse et ils arrivent dans l'utérus avec un certain retard.

Plus récemment, C. E. Adams (9) a étudié le développement de l'œuf fécondé chez la Lapine castrée après le coït : il conclut que ce développement s'arrête environ 84 h après le coït, comme le montre l'examen des œufs libres recueillis par lavage de la trompe ou de l'utérus.

Ces œufs qui se sont développés durant les premiers jours en l'absence d'hormones ovariennes, meurent inéluctablement chez l'animal castré, dès qu'ils ont atteint le stade de blastocystes. Sont-ils capables de poursuivre leur développement si, après une période de privation hormonale, on fournit à nouveau à l'organisme maternel un certain contingent de progestérone ?

Technique expérimentale. — Quinze lapines sont castrées 24 h après le rapprochement sexuel fécond. L'examen macroscopique et microscopique des ovaires permet de vérifier l'existence de ruptures folliculaires.

48 h après la castration, débutent les administrations quotidiennes

intramusculaires de progestérone, à raison de 5 mg par jour en solution huileuse; elles sont poursuivies jusqu'en fin d'expérience. Au 9e jour on procède à une laparatomie exploratrice pour vérifier la présence d'éventuelles ovoimplantations. Les lapines qui en présentent sont sacrifiées; chez celles qui n'en montrent pas, le traitement progestéronique est continué jusqu'au 13e ou au 15e jour, date de l'autopsie.

Résultats. — Une seule lapine a présenté des ovoimplantations visibles au 9e jour (deux insertions). Neuf animaux autopsiés au 13e ou au 15e jour, n'ont présenté aucune ovoimplantation, ni à l'examen macroscopique, ni à l'examen microscopique. Chez une de ces lapines, un œuf probablement mort a été retrouvé dans une corne utérine. Chez une autre, l'utérus ne portait aucune trace d'insertion ovulaire, mais la partie juxta-vaginale du meso de la corne droite abritait une masse rougeâtre qui, à l'examen histologique, se révéla formée d'un centre nécrosé entouré d'une coque plus ou moins épaisse de cellules d'origine conjonctive, d'aspect épithélioïde, les unes basophiles, les autres à cytoplasme très clair, rappelant la structure d'un déciduome utérin. L'origine de cette masse n'a pu être définie, et l'absence de toute structure trophoblastique ne permet pas de préciser si cette formation résulte d'une nidation extra-utérine.

Parmi les cinq autres lapines qui au 9e jour ne présentaient aucune ovoimplantation, trois portaient au 13e ou au 15e jour, une à trois nidations ovulaires nettement visibles à l'œil nu, de taille inégale (leur diamètre se situe entre 19,6 mm pour la plus grande et 10,5 mm pour la plus petite). Les unes contenaient des embryons apparemment normaux, les autres étaient constituées uniquement de cellules déciduales et de quelques cellules trophoblastiques. Chez les deux dernières lapines, des structures d'implantation ont été découvertes à l'examen microscopique, alors que l'examen macroscopique des cornes ne révélait au 13e jour, aucune trace d'insertion. Chez ces animaux, les réactions déciduales sont encore très jeunes, localisées sous forme de gaines périvasculaires, et la zone de pénétration trophoblastique est localisée à la région superficielle de l'endomètre.

Chez toutes les lapines, la dentelle utérine est bien développée, ainsi que les glandes mammaires qui présentent chez certains animaux, des phénomènes de sécrétion.

Commentaires. — Bien que chez la Lapine les premiers stades du développement ne semblent pas exiger de progestérone, on note chez les lapines privées pendant 48 h d'hormone progestative, des troubles ultérieurs du développement de l'œuf.

Beaucoup d'œufs ne s'implantent pas. Cette absence de nidation peut être due, soit à une mort précoce des œufs, soit à leur évacuation rapide des voies génitales. R. W. Noyes, C. E. Adams et A. Walton ([10]) ont utilisé la technique du transfert dans les trompes d'une lapine ovariectomisée, d'œufs fécondés provenant d'une autre lapine. Ils ont montré que le succès de ces transferts est très irrégulier; que les œufs peuvent être

évacués par l'une ou l'autre extrémité de la trompe, à un moment quelconque de leur transport tubaire et qu'ils ne sont pas retenus dans l'utérus chez la Lapine ovariectomisée. L'irrégularité de migration des œufs dans la trompe d'une lapine castrée retentit peut-être sur leur vitalité, car d'après les travaux de R. W. Noyes, C. E. Adams et A. Walton [10] l'épaisseur de la gangue de l'œuf est fonction de la durée de son passage dans la trompe. Pourtant certains œufs peuvent s'implanter, mais ils ne sont jamais nombreux chez un même animal et les nidations sont rarement normales au point de vue structural et chronologique. Les causes de ces anomalies restent à préciser.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) *Endocrinologie de la Gestation*, Masson, Paris, 1945.
(2) *Bull. Assoc. Gynéc. Obst.*, 2, 1950, p. 76.
(3) *C. R. Assoc. Anatomistes*, 40, 1953, p. 28.
(4) *The Eggs of Mammals*, Mc Millan C°, New-York, 1936.
(5) *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 68, 1948, p. 680.
(6) *Fertility and Sterility*, 2, 1951, p. 205.
(7) *Amer. J. Physiol.*, 86, 1928, p. 74.
(8) *C. R. Soc. Biol.*, 100, 1929, p. 852.
(9) *J. Endocrinology*, 16, 1958, p. 283.
(10) *J. Endocrinology*, 18, 1959, p. 165.

(*Laboratoire d'Anatomie générale et d'Histologie, Faculté de Médecine, Bordeaux et Centre de Biologie Préventive, Sécurité Sociale, Bordeaux.*)

HISTOCHIMIE. — *Étude histoautoradiographique de l'incorporation de thymidine tritiée dans des cellules traitées par du trihydroxy-*N*-méthyl-indole. Synthèse cytoplasmique d'acide désoxyribonucléique.* Note de MM. **Maurice Chèvremont** et **Edgard Baeckeland**, transmise par M. Robert Courrier.

Dans des fibroblastes traités *in vitro* par du trihydroxy-N-méthylindole, « inhibiteur préprophasique » de la mitose, le pourcentage des noyaux qui renferment de la thymidine marquée est nettement abaissé, mais relativement moins que celui des mitoses. Fréquemment, des ADN sont nouvellement synthétisés au niveau du cytoplasme et y sont accumulés au niveau de chondriosomes modifiés.

Le trihydroxy-N-méthylindole (THNI), isomère de l'adrénochrome, est capable d'inhiber fortement l'activité mitotique de fibroblastes cultivés *in vitro* ([1]). C'est essentiellement par « inhibition préprophasique », vraisemblablement liée à l'atteinte, profonde, du chondriome qu'il agit.

Des dosages cytophotométriques d'acide désoxyribonucléique (ADN), sur noyaux individuels et après réaction de Feulgen, ont été effectués sur le même matériel ([2]). Ils ont montré que la synthèse d'ADN préparatoire à la mitose est peut-être ralentie, surtout pour les fortes doses, mais qu'en général, elle n'est pas supprimée. En outre, de nombreux chondriosomes modifiés se sont révélés être Feulgen positifs, bien qu'ils soient moins nombreux par cellule et en général moins intensément colorés ([2]) que dans le cas d'une désoxyribonucléase acide étudiée précédemment ([3]), ([4]).

Nous avons étudié le métabolisme et la synthèse des ADN, dans les mêmes conditions, par une autre méthode : l'histoautoradiographie basée sur l'incorporation de thymidine marquée au tritium, qui est un précurseur quasi spécifique des ADN ([5]). La thymidine (Schwarz) a été ajoutée aux cultures à la concentration finale de 0,14 mC/ml (à différents moments et laissée pendant des temps plus ou moins longs, de 1 à 3 jours).

Pourcentage de noyaux marqués. — Dans les cultures de fibroblastes normaux, semblables à celles utilisées ici, les pourcentages de cellules marquées par la thymidine tritiée, quand cet isotope a été ajouté dès l'explantation, sont de l'ordre de : 70 % ou plus après 1 jour, 90 à 95 % après 2 jours, pratiquement 100 % après 3 jours.

Quand l'atteinte des cellules par le THNI à 1/1000 est très forte, la croissance des cultures est très faible et l'activité mitotique nulle ou pratiquement nulle. Dans ce cas, le pourcentage de noyaux qui renferment de la thymidine tritiée reste assez faible (*voir* partie supérieure du tableau). Dans les mêmes conditions, mais chez d'autres cultures, nous avions vu que le pourcentage de valeurs « tétraploïdes » en ADN dans les noyaux intercinétiques est approximativement de 10 % ([2]).

Lorsque l'atteinte est moins profonde mais cependant forte, le pourcentage de cellules marquées est assez élevé tout en restant inférieur à la normale. Par exemple, en 24 h, la moitié des cellules ou à peu près ont incorporé de la thymidine et en 48 h, les trois quarts d'entre elles (*voir* partie moyenne du tableau). Dans des conditions semblables, les dosages cytophotométriques après réaction de Feulgen avaient révélé précédemment un pourcentage de « valeurs tétraploïdes » de 33 %, c'est-à-dire nettement plus élevé que chez les témoins, alors que l'activité mitotique des cultures traitées par le THNI était nettement inférieure à celle de ces derniers. Près du tiers des cellules traitées sont donc en train de synthétiser ou ont déjà synthétisé des ADN en vue d'une prochaine mitose, mais elles n'entrent pas en mitose ou ne le font que rarement. Comme nous l'avions dit précédemment, l'inhibition de la mitose doit alors dépendre, au moins en partie, d'un autre mécanisme, lié aux chondriosomes.

Pourcentages de noyaux « marqués » par de la thymidine tritiée.

	1 jour après l'explantation.	2 jours après l'explantation.	3 jours après l'explantation.
THNI 1/1 000e.			
Très forte atteinte :			
Thymidine { dès le début	13	11,5	16
Thymidine { 24 h après l'explantation	–	–	13
Forte atteinte :			
Thymidine { dès le début	42	76	–
Thymidine { 24 h après l'explantation	–	50	77
THNI 1/2 000e.			
Thymidine { dès le début	78	96,5	98
Thymidine { 24 h après l'explantation	–	82,5	82,5

Pour la dose de 1/2 000, les pourcentages de cellules « marquées » tendent ici à se rapprocher de la normale (*voir* partie inférieure du tableau); le pourcentage correspondant des « valeurs tétraploïdes » est encore relativement élevé, bien que l'activité mitotique reste diminuée.

Thymidine présente dans le cytoplasme. — L'histoautoradiographie nous a permis également de mettre en évidence une incorporation de thymidine tritiée au niveau du cytoplasme chez de nombreuses cellules traitées par le THNI où, par ailleurs, de nombreux chondriosomes modifiés se révèlent Feulgen positifs. Dans les conditions favorables, le cytoplasme apparaît marqué dans pratiquement toutes les cellules, que le noyau de celles-ci soit lui-même marqué ou non. Semblable marquage cytoplasmique par la thymidine a été signalé précédemment pour les fibroblastes sous l'effet d'une désoxyribonucléase acide ([6]), ([7]), ([8]) et chez l'Amibe ([9]).

Nous avons donc ici un nouvel exemple d'incorporation de thymidine au niveau du cytoplasme avec accumulation d'ADN dans celui-ci, plus précisément dans des chondriosomes modifiés.

(1) M. Chèvremont et S. Chèvremont-Comhaire, *Arch. Biol.*, 64, 1953, p. 399-437.

(2) E. Baeckeland, M. Chèvremont et S. Chèvremont-Comhaire, *C. R. Assoc. Anat.*, 45e réunion, Gand, 1958, p. 135-142.

(3) M. Chèvremont et S. Chèvremont-Comhaire, *Quad. Anat. prat.*, Naples, 12e série, 1957, p. 81-91.

(4) M. Chèvremont, S. Chèvremont-Comhaire et E. Baeckeland, *Arch. Biol.*, 70, 1959, p. 811-831.

(5) M. Chèvremont, J. Brachet et H. Firket, *Congrès français de Médecine*, 32e session, Lausanne, 1959, p. 43-56.

(6) M. Chèvremont, E. Baeckeland et S. Chèvremont-Comhaire, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1392.

(7) M. Chèvremont, S. Chèvremont-Comhaire et E. Baeckeland, *Arch. Biol.*, 70, 1959, p. 833-849.

(8) M. Chèvremont, E. Baeckeland et S. Chèvremont-Comhaire, *Colloque sur les ADN*, Liège, 1959, Pergamon Press (sous presse).

(9) W. Plaut, *Colloque sur les ADN*, Liège, 1959, Pergamon Press (sous presse).

(*Institut d'Histologie et Centre anticancéreux de l'Université de Liège.*)

La séance est levée à 15 h 20 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'aout 1960.

(*Suite et fin.*)

Propagarea undelor electromagnetice. Vol. I. *Proprietătile generale ale undelor electromagnetice*, de Edmond Nicolau. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Lucrările celui de al IV-lea Congres al matematicienilor romîni. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Atom 1960. An illustrated summary of the sixth Annual Report from 1st April 1959 to 31 st March 1960 of the United Kingdom atomic energy authority with some additional material to 1 st July 1960; 1 fasc. 22,5 cm.

David Hosack's herbarium and its linnaean specimens, by Christine Chapman Robbins, in *Proceedings of the American philosophical society*, vol. 104, n° 3, 1960; 1 extrait 26,5 cm.

Post-Glacial terraces near Cape Chocolate, McMurdo sound, Antarctica, by I. G. Speden. in *New Zealand Journal of geology and geophysics*, vol. 3, n° 2, 1960. New Zealand Geological Survey, Department of Scientific and Industrial Research. Lower Hutt; 1 tirage à part 23 cm.

(*Fin.*)